RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 1° dicembre 1907.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia — *Il passaggio di Mercurio sul sole il 13-14 novembre 1907.* Nota del Socio E. Millosevich.

Occorse il 14 novembre un passaggio di Mercurio sul sole, il pianeta transitando per il nodo ascendente (passaggi di novembre). È ben noto come i passaggi di novembre, che possono ammettere i corti intervalli di 6 e di 7 anni, siano ben più frequenti dei passaggi di maggio. Nel prossimo trentennio avremo tre passaggi di novembre (1914-27-40) e due di maggio (1924-37).

Le osservazioni fatte all'Osservatorio al Collegio Romano furono disturbate dal cielo nuvoloso, ma soprattutto dalle immagini perturbate, che in qualche momento erano pessime.

Gli astronomi dott. Bianchi e dott. Zappa insieme con me si occuparono dell'importante misura del diametro di Mercurio, il cui valore angolare alla distanza *uno* è incerto di forse un dodicesimo del totale.

Dò qua i singoli valori ottenuti dai tre osservatori.

Millosevich	Equatoriale	Cauchoix.	Ampl. = 160	7″.60 (15)
Zappa 1ª serie	»	»	»	8. 87 (14)
Zappa 2ª serie	»	»	»	8. 73 (11)
Zappa 1ª serie	»	Steinheil	Ampl. = 240	8. 57 (6)
Zappa 2ª serie	»	»	»	8. 78 (12)
Bianchi	»	»	»	9. 10 (20)

Il valore finale alla distanza *uno* risultò di 5″.88.

Le misure vennero limitate alla direzione N-S nell'ipotesi abbastanza probabile di un disco assolutamente circolare.

Il valore ottenuto è lievemente più basso di quello che generalmente è adottato; con esso si ha rapporto alla terra 0,326 e il volume 0,035 del volume della terra.

Io ho osservato i quattro contatti col metodo spettrale ai seguenti tempi siderali locali

$14^h\,42^m\,18^s$
14 45 19
18 8 14
18 10 8

Usando il N. Almanac (tavole di Newcomb, raggi di Mercurio e del sole adottati dal N. Almanac) il calcolo per Roma diede

$14^h\,42^m\,44^s$
14 45 20
18 7 58
18 10 39

Mentre io dovrei ritenere abbastanza sicuro il tempo notato per il primo contatto, ho la coscienza di aver registrato in anticipazione l'ultimo in causa delle pessime immagini.

Le osservazioni col metodo ordinario visuale dei contatti fatte dagli astronomi Bianchi, Tringali e Zappa diedero i risultati seguenti:

Bianchi	$14^h\,43^m\,0^s$	Tringali $14^h\,43^m\,27^s$	Zappa $14^h\,42^m\,52^s$
	14 45 4	14 45 21	14 45 21
	18 7 50	— — —	18 7 50
	18 10 28	— — —	18 10 32
	Steinheil (240)	Salmoiraghi (75)	Plössl (150... 200)

L'osservatore Tringali ritiene ritardata l'osservazione del primo contatto da lui registrata.

L'astronomo Zappa fece all'equatoriale Steinheil le seguenti misure:

ϑ

25) $\Delta\alpha$ (Mercurio centro meno sole lembo orientale) $= -\,0^m\,57^s.71$ $16^h\,54^m\,29^s$.
6) $\Delta\delta$ (» » » » punto nord) $= -\,3'\,12''.9$ 17 3 16 .

Ho paragonato queste osservazioni cogli elementi di calcolo desunti dal N. Almanac ed ebbi i seguenti risultati:

α apparente Sole	$15^h\,14^m\,13^s.848$
α apparente Mercurio	15 14 24. 425
δ apparente Sole	$-\,18°\,0'\,54''.32$
δ apparente Mercurio	$-\,17\,47\,52.05$
Parallasse Sole in α	$-\,0^s.197$
» » in δ	$-\,7''.44$
Parallasse Mercurio in α	$-\,0^s.287$
» » in δ	$-\,10''.86$.

Adottando il raggio Sole per i passaggi e quello desunto dalle misure eliometriche (Auwers) per i $\Delta\delta$ si ha:

$$\Delta\Delta\alpha = -0^s.12$$
$$\Delta\Delta\delta = -1''.6 \quad (O-C).$$

Le cattive immagini non permisero alcuna osservazione di carattere fisico di qualche significato; non si vide che il pianeta avesse aureola al lembo quando non era del tutto proiettato sul sole, nè si notò durante il passaggio alcun che di anormale.

Chimica. — *Sulle origini della stereochimica.* Nota del Socio E. Paternò.

Nella Rivista di Scienza, edita dallo Zanichelli a Bologna, il prof. Giacomo Ciamician ha recentemente pubblicato un articolo dal titolo: *Problemi di chimica organica*, nel quale si leggono, a pag. 46, le seguenti parole: « Alle suaccennate (concezione kekuliana della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio) si è aggiunta *una sola nuova concezione*, che cioè l'atomo di carbonio tetravalente non debba essere rappresentato da una figura piana, ma che le sue quattro valenze siano distribuite uniformemente nello spazio. Questo concetto, egli soggiunge, venne svolto contemporaneamente ed indipendentemente da Le Bel e da van't Hoff e ne risultò la dottrina dell'atomo di carbonio tetraedrico, la così detta stereochimica, la quale ha dato il modo di vincere le difficoltà che offrivano gli isomeri di uguale costituzione ».

Mi ha recato una certa meraviglia che al Ciamician sia, in questa occasione, completamente sfuggito che anch'io, prima degli illustri autori accennati, mi era occupato dell'argomento. Ed infatti nel 1869, nel Giornale di Scienze Naturali ed Economiche (vol. V, pag. 47) è stampata una mia Memoria: *Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul cloral*, nella quale, dopo aver provato che i tre composti C_2HCl_5 ottenuti dal Regnault e dall'Hübner ed allora considerati isomeri, erano invece la medesima cosa, scrivevo: « Questo risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno dei prin- « cipî fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici, ba- « sata sulla atomicità degli elementi, ed in particolar modo sulla nozione « della tetratomicità del carbonio, è quello che le quattro valenze del car- « bonio hanno funzioni chimiche identiche, cosicchè non è possibile che l'esi- « stenza di un solo cloruro di metile, di un solo alcool metilico, ecc. Ora, « l'esistenza di isomeri per composti della formula C_2HCl_5 non può spiegarsi « senza rinunziare all'idea dell'equivalenza delle quattro affinità dell'atomo « di carbonio. E questo era il solo esempio finora conosciuto che si opponesse

« a tale idea generalmente adottata; giacchè *tre isomeri* $C_2H_4Br_2$, posto « che realmente esistano, *si spiegano facilmente*, senza bisogno di ammettere « una differenza fra le quattro affinità dell'atomo del carbonio, come crede « Butlerow, quando si suppongono le quattro valenze dell'atomo del carbonio « disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro regolare; allora la prima « modificazione avrebbe i due atomi di bromo (o altro gruppo monovalente « qualsiasi) connessi allo stesso atomo di carbonio, mentre nelle due altre « modificazioni ciascuno dei due atomi di bromo sarebbe legato con un atomo « di carbonio diverso, con la differenza che in uno dei casi i due atomi di « bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no ».

È vero che questo mio lavoro, pubblicato in un periodico di provincia, non fu per molti anni conosciuto dai chimici stranieri, e che cinque anni dopo, nel 1874, quando il van't Hoff ed il Le Bel pubblicarono le loro importanti considerazioni, non ne avevano conoscenza, ma è pur vero che in un lavoro pubblicato insieme col prof. Peratoner nel 1889 (Gazz. Chim., t. XIX, pag. 580), è completamente riportato il periodo che ho sopra trascritto, e che una seconda volta fui obbligato a riprodurlo nel 1893 nella Gazz. stessa (t. XXIII, p. I, pag. 35) e che più recentemente, cioè nella seduta del 23 dicembre 1906 della Società Chimica di Roma, mi sono abbastanza diffusamente occupato dell'argomento. E dall'altro lato debbo osservare che nelle più importanti opere sulla stereochimica il mio nome non è ormai più dimenticato.

Così il Besrjedka nel *Saggio storico sullo sviluppo della stereochimica*, pubblicato ad Odessa nel 1893, scrive: « Questa conclusione..... condusse « il Paternò a considerazioni straordinariamente interessanti per la loro ardi- « tezza e novità. Senza entrare nell'esame minuto del ragionamento del Pa- « ternò, ci limitiamo ad osservare che qui per la prima volta troviamo net- « tamente espressa l'ipotesi sulla configurazione tetraedrica della molecola, « la quale dopo soli cinque anni servì di base alla teoria di van't Hoff e « Le Bel ».

Così il Bischoff nell'*Hondbuch der Stereochemie*, a pag. 16 dice: « Nel- « l'anno 1869 il Paternò si occupò dell'etano pentaclorurato e del dibro- « moetano, ed espresse l'opinione che in questi casi si trattasse di una specie « più delicata di isomeria nello spazio. Questa concezione lo indusse a fare « considerazioni, nelle quali *per la prima volta* si trova la rappresentazione « precisa dell'*ordinamento tetraedrico* dei gruppi legati con un atomo di « carbonio ».

Ed il van't Hoff nel libro: *La stéréochimie, nouvelle édiction de « Dix années dans l'histoire d'une théorie »*, redatto dal Meyerhoffer e pubblicata a Parigi nel 1892, riconosce, a pag. 3, che fu Paternò a proporre l'aggruppamento tetraedrico per rappresentare gl'isomeri del composto $C_2H_4Br_2$.

Mi sembra adunque di non errare affermando che è generalmente riconosciuto che per quanto riguarda il concetto della spiegazione delle isomerie

nello spazio per mezzo dell'atomo di carbonio tetraedrico, la prima idea sia dovuta a me, prima che al van't Hoff ed al Le Bel, ed essa aveva allora ch'io l'annunziai tanto di nuovo da essere considerata da un chimico eminente (v. seduta della Società Chimica di Roma del 23 dicembre 1906) come il passaggio del Rubicone fra le speculazioni considerate come lecite e quelle considerate come illecite.

E questo mi preme che sia noto, tanto più quando in uno scritto pubblicato in Italia al solo scopo di diffondere la scienza, è stato dimenticato.

Fisica matematica. — *Sulla teoria maxwelliana delle azioni a distanza.* Nota del Corrispondente Carlo Somigliana.

Sono note le difficoltà che si oppongono ad una interpretazione meccanica delle espressioni trovate da Maxwell per sostituire con pressioni elastiche le azioni a distanza nei campi di forza elettrica ed elettro-magnetica. Queste difficoltà hanno condotto i fisici a considerare come impossibile una rappresentazione meccanica soddisfacente dei concetti di Maxwell (1), quantunque una tale impossibilità non sia mai stata invero dimostrata; e Maxwell stesso dica esplicitamente (*Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. II, § 645, Third Edition) che la sua rappresentazione non può considerarsi come definitiva. Talchè si può forse dire che le difficoltà provennero, almeno in parte, dal fatto che gli interpreti della teoria maxwelliana vollero dare alle formole di Maxwell un significato ed un'importanza maggiori di quanto pensava il loro inventore.

In questa Nota, ritornando sopra una rappresentazione meccanica dei campi di forza, della quale mi sono occupato parecchi anni or sono (2), ne indico una estensione ad un caso non considerato da Maxwell, quello in cui le forze del campo variano col tempo. Dal punto di vista analitico la rappresentazione non è meno generale che nel caso statico. Ma, dal punto di vista fisico, è necessario supporre che le forze, che si vogliono sostituire con pressioni elastiche prodotte, non più da una deformazione, ma da un movimento vibratorio, non siano di natura differente da quelle che effettivamente sono causa di tali vibrazioni in un mezzo elastico. Con tale limitazione, d'ordine fisico, la estensione dei concetti di Maxwell ai campi di forza variabili col tempo parmi perfettamente lecita. E del resto non mancano campi di forza che soddisfacciano effettivamente a queste condizioni; ad esempio il campo elettrico generato da due conduttori fra i quali avviene una scarica oscillatoria, o quello elettro-magnetico generato da conduttori percorsi da correnti alternate, ecc.

(1) V. Righi, *La moderna teoria dei fenomeni fisici*. Bologna, 1907, pag. 2.

(2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo, ser. II, vol. XXIII.

La rappresentazione, che qui propongo per tali campi, è indipendente da qualsiasi ipotesi circa la natura del mezzo, nel quale si trasmettono le pressioni equivalenti alle azioni a distanza. Solo si suppone che esso sia isotropo. E la rappresentazione si conserva valida in generale anche nel caso che a questo mezzo si attribuiscano, come è naturale supporre, le proprietà dell'etere luminoso. Anzi in questo caso i risultati, cui si arriva, possono prestarsi ad una interpretazione del fatto della trasversalità delle vibrazioni, un po' diversa dalla ordinaria, e che non è forse priva di un qualche interesse.

I. Si abbia un sistema di corpi fra i quali si esercitano delle azioni di qualsiasi natura. Indichiamo con S il complesso degli spazi a tre dimensioni occupati da essi e con s le superficie che li limitano. Con σ indichiamo delle superficie chiuse od aperte sulle quali pure ammettiamo che agiscano delle forze. Indichiamo con

$$(1) \qquad X d\mathrm{S}\,,\ Y d\mathrm{S}\,,\ Z d\mathrm{S}$$

le componenti della forza che agisce sopra l'elemento di volume dS e con

$$(2) \qquad L d\sigma\,,\ M d\sigma\,,\ N d\sigma$$

le componenti della forza che agisce sopra l'elemento superficiale $d\sigma$.

Supporremo che gli spazi S e le superficie σ non si estendano all'infinito.

Noi ammetteremo che le forze (1) (2) possano anche variare col tempo. E non faremo alcuna ipotesi circa la possibilità, o meno, che esse mantengano in equilibrio il sistema dei corpi e delle superficie, su cui agiscono. Solo ammetteremo che nel caso in cui un tale equilibrio non fosse raggiunto, i corpi e le superficie stesse siano vincolati o sostenuti in modo da mantenere inalterate la loro posizione nello spazio e la loro configurazione, anche sotto l'azione di tali forze, o almeno che subiscano variazioni trascurabili.

Immaginiamo poi un mezzo elastico omogeneo, isotropo diffuso in tutto lo spazio infinito in modo generalmente continuo, senza escludere cioè che in esso per speciali deformazioni e per cause speciali si possano produrre delle discontinuità lungo certe superficie finite che complessivamente indicheremo con τ.

Ciò posto noi ci proporremo il seguente problema:

Cercare un movimento vibratorio di mezzo elastico indefinitamente esteso (od una deformazione nel caso in cui le forze X, Y, Z *e* L, M, N *non variano col tempo) che abbia per effetto di produrre sopra ogni elemento* dS *un'azione identica a quella delle forze* X, Y, Z *e sopra ogni elemento di superficie* $d\sigma$ *un'azione identica a quella delle forze* L, M, N; *colla condizione che tale movimento (o deformazione) sia continuo in tutto lo spazio od abbia determinate discontinuità lungo determinate superficie* τ.

È chiaro che la soluzione del problema ora enunciato implica nel modo più generale la soluzione delle diverse questioni studiate da Maxwell relativamente alla rappresentazione mediante pressioni elastiche dei campi di forza elettrica, magnetica, ecc. Perciò noi chiameremo senz'altro *problema di Maxwell* il problema generale ora enunciato.

Sostanzialmente tale problema non differisce da quelli che ordinariamente si considerano nella teoria dell'elasticità. Essi hanno difatti in via generale per scopo di determinare il movimento o la deformazione le cui reazioni elastiche *facciano equilibrio* a date forze agenti. Nel caso nostro invece le reazioni debbano *equivalere* alle forze. Pertanto noi potremo porre subito in equazione il nostro problema sostituendo nelle equazioni ordinarie dell'elasticità alle forze agenti le forze (1) (2) *mutate di segno*. In sostanza non differente è il procedimento seguìto da Maxwell; ma egli, non tenendo conto di tutte le equazioni della teoria dell'elasticità, è pervenuto a soluzioni che, come è ben noto, non sono in accordo con tale teoria.

Indicando con a, b le due costanti elastiche del mezzo, e precisamente le velocità di propagazione delle onde longitudinali e trasversali, le equazioni indefinite del problema da trattare, si possono ritenere le seguenti:

$$(3)\qquad \begin{aligned} (a^2-b^2)\frac{\partial\theta}{\partial x}+b^2\Delta_2 u-\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}&=\mathrm{X}\\ (a^2-b^2)\frac{\partial\theta}{\partial y}+b^2\Delta^2 v-\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}&=\mathrm{Y}\\ (a^2-b^2)\frac{\partial\theta}{\partial z}+b^2\Delta_2 w-\frac{\partial^2 w}{\partial t^2}&=\mathrm{Z} \end{aligned}$$

ove u, v, w rappresentano come al solito le componenti dello spostamento nel punto (x, y, z) e

$$\theta=\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}.$$

Queste equazioni dovranno essere verificate in tutto lo spazio infinito, quando si ritenga che all'esterno dei campi S le componenti X, Y, Z abbiano valori nulli.

Siano poi X_n, Y_n, Z_n le componenti della pressione elastica che agisce sull'elemento ds quando si suppone soppressa la parte del mezzo nel quale penetra la normale n; e $\mathrm{X}_{n'}$, $\mathrm{Y}_{n'}$, $\mathrm{Z}_{n'}$ le analoghe rispetto alla normale n' opposta ad n. L'elemento si troverà soggetto alla pressione risultante di queste due, e dovremo quindi avere sulle superficie s

$$(4)\qquad \mathrm{X}_n+\mathrm{X}_{n'}=\mathrm{L}\ ,\ \mathrm{Y}_n+\mathrm{Y}_{n'}=\mathrm{M}\ ,\ \mathrm{Z}_n+\mathrm{Z}_{n'}=\mathrm{N}.$$

Finalmente indichiamo con U, V, W le componenti del vettore che rappresenta le discontinuità, misurate positivamente secondo la direzione ν

della normale all'elemento $d\tau$. Siano u_ν , v_ν , w_ν i valori di u , v , w sulla faccia di normale ν; e $u_{\nu'} , v_{\nu'} , w_{\nu'}$ loro valori sulla faccia opposta di normale ν'. Sulle superficie τ dovremo avere

$$(5) \qquad u_\nu - u_{\nu'} = \mathrm{U} \ , \ v_\nu - v_{\nu'} = \mathrm{V} \ , \ w_\nu - w_{\nu'} = \mathrm{W}.$$

Queste condizioni rappresentano quelle enunciate nel problema da noi formulato. Non può dirsi però che con esse il problema sia analiticamente determinato. Conviene aggiungere qualche condizione circa il modo di comportarsi della deformazione, o del movimento vibratorio, a distanza infinita.

Nel caso statico si può considerare come conforme alla natura del problema che stiamo trattando, il supporre che se esiste una deformazione, la quale abbia per effetto di produrre reazioni equivalenti alle forze (1) (2) nei campi rispettivi, questa deformazione diventi evanescente, quando ci allontaniamo indefinitamente da tali campi. Perciò indicando con ϱ la distanza da un punto fissato ad arbitrio, porremo le condizioni

$$(6) \qquad \lim_{\varrho=\infty} (\varrho^\mu u , \varrho^\mu v , \varrho^\mu w) = 0$$

ove μ indica un numero non inferiore alla unità.

Nel caso dinamico la quistione è meno semplice, poichè esistono bensì movimenti pei quali è possibile pensare delle condizioni analoghe alle (6), come ad esempio i moti armonici; ma ve ne sono altri in cui quelle condizioni non sono compatibili colla continuità, ad esempio quando si tratta di movimenti che si propagano in regioni inizialmente in riposo, e pei quali all'infinito regna costantemente la quiete, ma si hanno speciali condizioni sulla fronte dell'onda [1]. Non entrando nella discussione di questi casi, e seguendo Kirchhoff nello studio delle vibrazioni in campi indefiniti, noi supporremo debbano essere in ogni caso soddisfatte le condizioni (6), il che equivale, come si vedrà facilmente, a supporre che le forze agenti e gli altri elementi del moto, siano evanescenti in un' epoca remotissima antecedente all'istante di tempo che si considera.

Stabilite così queste condizioni (3) , (4) , (5) , (6), si può dimostrare che esse caratterizzano *in modo unico* un movimento vibratorio, od una deformazione del mezzo elastico considerato, e noi troveremo effettivamente un tale movimento o deformazione.

II. Questa soluzione del problema enunciato nel paragrafo precedente si può rappresentare nel seguente modo.

Indichiamo con r la distanza da un punto (x' , y' , z') fissato in un modo qualunque nello spazio (ma esterno ai campi σ , τ) ad un punto (x , y , z)

[1] Cfr. Love, *Wave-motions with discontinuities at wave-fronts.* Proceedings of the London math. Society (1904, ser. 2, vol. 1).

variabile nei campi S, σ, τ, e costruiamo i potenziali ritardati ordinari, o di 1° ordine,

$$A_a = \int_s [X]_a \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [L]_a \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [U]^*_a \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau$$

$$B_a = \int_s [Y]_a \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [M]_a \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [V]^*_a \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau \tag{7}$$

$$C_a = \int_s [Z]_a \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [N]_a \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [W]^*_a \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau$$

ove k indica la densità del mezzo vibrante, e le notazioni $[\,]_a$, $[\,]^*_a$ hanno il significato, già da me usato nelle Note *Sopra alcune formole della dinamica dei mezzi isotropi* (1), cioè

$$[f]_a = f\left(t - \frac{r}{a}\right), \quad [f]^*_a = \left[f + \frac{r}{a}\frac{\partial f}{\partial t}\right]_a.$$

Analogamente indichiamo con A_b, B_b, C_b i potenziali analoghi formati colla costante b, cioè

$$A_b = \int_s [X]_b \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [L]_b \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [U]^*_b \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau,$$

$$B_b = \int_s [Y]_b \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [M]_b \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [V]^*_b \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau. \tag{8}$$

$$C_b = \int_s [Z]_b \frac{dS}{r} + \frac{1}{k}\int_\sigma [N]_b \frac{d\sigma}{r} - 2b^2 \int_\tau [W]^*_b \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu} d\tau.$$

Questi potenziali sono la somma di potenziali ritardati di spazio, di superficie e di doppio strato e godono quindi delle proprietà note di questi potenziali.

Costruiamo poi i potenziali ritardati di secondo ordine

$$\overline{A}_a = \frac{1}{a^2}\int_s \frac{dS}{r}\int_0^r dr \int_0^r [X]_a\, dr + \frac{1}{a^2 k}\int_\sigma \frac{d\sigma}{r}\int_0^r dr \int_0^r [L]\, dr +$$

$$+ \frac{2b^2}{a^2}\int_\tau d\tau \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu}\int_0^r r[U]_a\, dr$$

$$\overline{A}_b = \frac{1}{b^2}\int_s \frac{dS}{r}\int_0^r dr \int_0^r [X]_b\, dr + \frac{1}{b^2 k}\int_\sigma \frac{d\sigma}{r}\int_0^r dr \int_0^r [L]_b\, dr + \tag{9}$$

$$+ 2\int_\tau d\tau \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial \nu}\int_0^r r[U]_b\, dr$$

(1) Atti della R. Acc. di Torino, 1906, 1907.

ed i potenziali analoghi relativi alle altre due direzioni degli assi B_a, C_a, B_b, C_b.

Questi potenziali ritardati di 1° e 2° ordine hanno fra loro relazioni analoghe a quelle che esistono fra gli ordinari potenziali newtoniani armonici e biarmonici. Difatti essi soddisfanno alle seguenti equazioni a derivate parziali:

$$(D_t^2 - a^2 \Delta_2) A_a = 4\pi a^2 X \quad , \quad (D_t^2 - b^2 \Delta_2) A_b = 4\pi b^2 X$$

$$a^2 \Delta_2 \overline{A}_a = A_a \quad , \quad b^2 \Delta_2 \overline{A}_b = A_b$$

e quindi

$$(D_t^2 - a^2 \Delta_2) \Delta_2 \overline{A}_a = 4\pi X$$

$$(D_t^2 - b^2 \Delta_2) \Delta_2 \overline{A}_b = 4\pi X \text{ , ecc.,}$$

nelle quali i valori delle X, Y, Z devono ritenersi nulli fuori dei campi S.

Da queste formole e da considerazioni analoghe a quelle svolte nel paragrafo secondo della mia Nota *Sulla propagazione delle onde nei mezzi isotropi* (1) risulta subito che se noi consideriamo il movimento vibratorio rappresentato dalle formole

$$(10) \quad \begin{aligned} 4\pi u_1 &= -\frac{\partial}{\partial x'} \left\{ \frac{\partial(\overline{A}_a - \overline{A}_b)}{\partial x'} + \frac{\partial(\overline{B}_a - \overline{B}_b)}{\partial y'} + \frac{\partial(\overline{C}_a - \overline{C}_b)}{\partial z'} \right\} - \Delta_2 \overline{A}_b \\ 4\pi v_1 &= -\frac{\partial}{\partial y'} \left\{ \frac{\partial(\overline{A}_a - \overline{A}_b)}{\partial x'} + \frac{\partial(\overline{B}_a - \overline{B}_b)}{\partial y'} + \frac{\partial(\overline{C}_a - \overline{C}_b)}{\partial z'} \right\} - \Delta_2 \overline{B}_b \\ 4\pi w_1 &= -\frac{\partial}{\partial z'} \left\{ \frac{\partial(\overline{A}_a - \overline{A}_b)}{\partial x'} + \frac{\partial(\overline{B}_a - \overline{B}_b)}{\partial y'} + \frac{\partial(\overline{C}_a - \overline{C}_b)}{\partial z'} \right\} - \Delta_2 \overline{C}_b \end{aligned}$$

le equazioni (3) risulteranno identicamente soddisfatte in tutto lo spazio.

Per soddisfare anche alle altre condizioni relative alle superficie, conviene considerare un altro movimento. Costruiamo i potenziali ritardati di 1° ordine di superficie

$$\varphi_1 = \int_\tau \left[U \frac{\partial x}{\partial \nu} + V \frac{\partial y}{\partial \nu} + W \frac{\partial z}{\partial \nu} \right]_a \frac{d\tau}{r} ,$$

$$\psi_1 = \int_\tau \left[V \frac{\partial z}{\partial \nu} - W \frac{\partial y}{\partial \nu} \right]_b \frac{d\tau}{r} \quad , \quad \psi_2 = \int_\tau \left[W \frac{\partial x}{\partial \nu} - U \frac{\partial z}{\partial \nu} \right]_b \frac{d\tau}{r}$$

$$\psi_3 = \int_\tau \left[U \frac{\partial y}{\partial \nu} - V \frac{\partial x}{\partial \nu} \right]_b \frac{d\tau}{r} .$$

Di questi potenziali il primo φ soddisfa alla equazione

$$(D_t^2 - a^2 \Delta_2) \varphi_1 = 0$$

(1) Atti della R. Acc. di Torino, 1905.

e gli altri tre all'altra equazione analoga

$$(D_t^2 - b^2 \Delta_2)\, \psi = 0 .$$

Perciò il movimento vibratorio rappresentato dalle formole

$$(11) \qquad \begin{aligned} 4\pi u_2 &= \frac{\partial \varphi}{\partial x'} + \frac{\partial \psi_3}{\partial y'} - \frac{\partial \psi_2}{\partial z'} , \\ 4\pi v_2 &= \frac{\partial \varphi}{\partial y'} + \frac{\partial \psi_1}{\partial z'} - \frac{\partial \psi_3}{\partial x'} , \\ 4\pi w_2 &= \frac{\partial \varphi}{\partial z'} + \frac{\partial \psi_2}{\partial x'} - \frac{\partial \psi_1}{\partial y'} , \end{aligned}$$

dove si è posto:

$$\varphi = -\frac{a^2 - 2b^2}{a^2}\, \varphi_1$$

si decompone in due, l'uno longitudinale e l'altro trasversale, ciascuno dei quali soddisfa alle equazioni (3), quando si suppongano X, Y, Z *nulle in tutto lo spazio*. Segue da ciò che la sovrapposizione del movimento (11) al movimento rappresentato dalle (10) non altera la proprietà di questi integrali di soddisfare le equazioni (3) in tutto lo spazio.

Noi considereremo appunto il movimento vibratorio che risulta da questa sovrapposizione cioè il movimento:

$$(12) \qquad u = u_1 + u_2 \quad , \quad v = v_1 + v_2 \quad , \quad w = w_1 + w_2$$

Si può dimostrare in via generale che esso soddisfa anche alle altre condizioni richieste dalla soluzione del problema di Maxwell.

III. Per questo cominciamo ad osservare che le formole precedenti quando si suppongano X, Y, Z, L, M, N, U, V, W indipendenti dal tempo dànno immediatamente la soluzione del problema statico di Maxwell.

Inoltre se noi supponiamo che negli integrali di superficie che compaiono nei secondi membri delle (10), (11) le funzioni $L\left(t - \frac{r}{a}\right)$, $M\left(t - \frac{r}{a}\right)$, ... $U\left(t - \frac{r}{a}\right)$, ... siano sviluppate secondo le serie di potenze dei rapporti $\frac{r}{a}$, $\frac{r}{b}$, i primi termini di tali sviluppi daranno luogo ad integrali di forma identica a quelli che si hanno nel caso statico, e questi saranno i soli che converrà di considerare, quando si vogliano studiare le discontinuità degli integrali (10) (11) attraverso le superficie σ, τ, in quanto che gli altri, dipendendo da potenze d'ordine superiore della r, non dànno luogo a discontinuità.

Ora le discontinuità di questi integrali nel caso statico sono già state studiate [1] e conducono precisamente a verificare le condizioni (4) (5), pei punti che non sono sul contorno di quelle superficie σ, τ che sono aperte. Io

[1] Vedi ad es. (oltre la mia Nota sopracitata dei Rend. dell'Ist. Lomb.), Lauricella, *Equilibrio dei corpi elastici*, Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, 1894.

ritornerò su questa quistione per determinare in questi casi con precisione la natura delle singolarità sul contorno, ma intanto si può osservare che le condizioni fisiche del problema non vengono sensibilmente alterate se noi immaginiamo prolungate oltre il contorno le superficie σ, τ con striscie sottilissime, sopra le quali si assegnino valori tali alle L, M, ... W. che, senza interrompere la continuità, si riducano a zero sul nuovo contorno. Potremo allora considerare queste superficie aperte, come chiuse, aggiungendo opportuni pezzi di superficie, sulle quali i valori di quelle funzioni siano sempre nulli. I teoremi relativi alle discontinuità per superficie chiuse saranno allora applicabili.

Finalmente per quanto riguarda il modo di comportarsi degli integrali (10) (11) all'infinito, osserviamo che essi si comportano come potenziali ritardati di 1° ordine, e perciò quando si ammetta che in un tempo precedente remotissimo le funzioni X, Y, Z, L, M, N, U, V, W e le loro derivate rispetto al tempo abbiano valori nulli e non presentino discontinuità, con un ragionamento analogo a quello ben noto di Kirchhoff, si può concludere che all'infinito si annullano in modo da soddisfare alle condizioni (6).

Finalmente per dimostrare la unicità della soluzione del problema di Maxwell come fu da noi posto, si può osservare che mediante le formole di Love [1] qualsiasi soluzione si può rappresentare con formole integrali formate linearmente colle componenti X , Y , ... W. Da ciò segue che la differenza di di due soluzioni corrispondenti a valori uguali per queste quantità risulta necessariamente nulla.

Segue di qui che se noi supponiano che le U, V, W siano sempre nulle, cioè che non esistano le superficie τ di discontinuità, si può concludere: *Esiste in generale sempre uno ed un solo movimento vibratorio, od una sola deformazione, che risolvano il problema di Maxwell e sono continui in tutto lo spazio. Essi sono completamente determinati dalle forze del campo, e rappresentabili colle formole* (12), *posto* $U = V = W = 0$.

IV. Mediante le formole generali della teoria dell'elasticità che legano le componenti di pressione a quelle di deformazione, noi possiamo studiare la distribuzione nel mezzo delle pressioni prodotte dal movimento vibratorio (12) o dalla corrispondente deformazione nel caso statico. Quelle formole, con notazioni ben conosciute si possono scrivere

$$
\begin{aligned}
&X_x = -k(a^2-b^2)\,\theta - 2kb^2\frac{\partial u}{\partial x} \quad , \quad Y_z = -kb^2\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right),\\
&Y_y = -k(a^2-b^2)\,\theta - 2kb^2\frac{\partial v}{\partial y} \quad , \quad Z_x = -kb^2\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right),\\
&Z_z = -k(a^2-b^2)\,\theta - 2kb^2\frac{\partial w}{\partial z} \quad , \quad X_y = -kb^2\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right),
\end{aligned}
\tag{13}
$$

e quando in esse al posto delle u, v, w si sostituiscano i valori che sono

[1] Cfr. le Note già citate: *Sopra alcune formole fondamentali della dinamica dei mezzi isotropi.*

dati dalle (10), (11), (12), si ottengono delle pressioni elastiche, che fanno precisamente l'ufficio delle celebri pressioni di Maxwell rispetto al campo di forze considerato.

Non ci occuperemo per ora delle effettive espressioni di queste pressioni, che possono assumere una forma notevolmente semplice. Faremo invece un'osservazione che ha un notevole interesse pel problema generale del quale ci siamo occupati.

Noi non abbiamo posta alcuna limitazione, nè introdotta alcuna ipotesi, riguardo alle costanti elastiche a, b del mezzo. Le soluzioni trovate valgono quindi qualunque sia la sua natura fisica. Però è interessante vedere come esse si modifichino quando si attribuiscano al mezzo proprietà analoghe a quelle dell'etere luminoso.

Le costanti a, b debbono soddisfare alla condizione

$$a > b$$

Noi possiamo quindi immaginare che a cresca indefinitamente, rimanendo fisso il valore di b. Si vede allora facilmente che le funzioni $\overline{A}_a, \overline{B}_a, \overline{C}_a$. tendono allo zero; mentre le $\overline{A}_b, \overline{B}_b, \overline{C}_b$ si conservano inalterate. Così φ si conserva finita e ψ_1, ψ_2, ψ_3 inalterate. Pertanto le formole (10) (11) continuano ad avere un significato, e perciò anche le (12).

Possiamo perciò conchiudere che, in generale, la soluzione trovata pel problema di Maxwoll si conserva valida anche per un mezzo in cui la velocità di propogazione delle conde longitudinali sia infinitamente grande, rispeto a quella delle onde trasversali. Ma per vedere meglio come si comporti un tal mezzo rispetto al fenomeno delle vibrazioni, conviene osservare che la dilatazione, quando a e b sono finite si può esprimere colla formola [1]:

$$\begin{aligned}
4\pi a^2\theta = &\int_s \left([X]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x'} + [Y]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + [Z]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) dS + \\
&+ \frac{1}{k} \int_\sigma \left([L]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + [M]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + [Z]_a^\star \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\sigma \\
&- 2b^2 \int_\tau \left([U]_a^\star \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + [V]_a^\star \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + [W]_a^\star \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\tau \\
&- \frac{a^2 - 2b^2}{a^2} \int_\tau \left[\frac{\partial^2 U_\nu}{\partial t^2} \right]_a \frac{d\tau}{r} - \frac{2b^2}{a^2} \int_\tau \left[\frac{\partial^2 U_r}{\partial t^2} \right]_a \frac{\partial r}{\partial \nu} \frac{d\tau}{r},
\end{aligned} \tag{14}$$

dove U_ν e U_r rappresentano le componenti delle discontinuità della vibra-

[1] Vedi la Nota 2ª. *Sopra alcune formole fondamentali della dinamica dei mezzi isotropi.*

zione secondo la normale ν ed il viaggio vettore r, Ora se in questa formola dopo aver diviso per a^2 facciamo crescere a indefinitamente troviamo:

$$\lim_{a=\infty} \theta = 0 ,$$

cioè il mezzo si comporta come incomprensibile. Ciò era prevedibile; ma è interessante notare che si ha anche:

$$\lim_{a=\infty} a^2 \theta = \text{quantità finita.}$$

Perciò *anche le* (13). *cioè le espressioni delle pressioni, conservano un significato.*

Chiamando Ω questa quantità finita limite del prodotto $a^2\theta$, si ha:

$$4\pi\Omega = \int_s \left(X \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + Y \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + Z \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) dS +$$

$$+ \frac{1}{k} \int_\sigma \left(L \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + M \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + N \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\sigma -$$

$$- 2b^2 \int_\tau \left(U \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + V \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + W \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\tau -$$

$$- \int_\tau \frac{\partial^2 U_\nu}{\partial t^2} \frac{d\tau}{r} .$$

Questo limite dipende quindi dai valori delle X, Y, Z, ... V, W, nel tempo t.

Considerazioni analoghe si potrebbero fare quando invece del problema di Maxwell si studiasse il problema generale del movimento vibratorio in *mezzo indefinito* come quello ora immaginato. Le formole precedenti varrebbero ancora, quando si mutasse segno alle componenti delle forze di massa e superficiali, e si troverebbe che le equazioni del movimento di questo *mezzo limite*, come possiamo chiamarlo, sarebbero le seguenti:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - b^2 \Delta_2 u = X + \frac{\partial \Omega}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - b^2 \Delta_2 v = Y + \frac{\partial \Omega}{\partial y} \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 ,$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - b^2 \Delta_2 w = Z + \frac{\partial \Omega}{\partial z}$$

e le componenti di pressione:

$$X_x = - k\Omega - 2kb^2 \frac{\partial u}{\partial x} \quad , \quad Y_z = - kb^2 \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

e così via. In queste equazioni la funzione Ω si presenta come un potenziale di forza, e come una nuova funzione da determinarsi. La trasversalità del movimento si può considerare allora come dovuta all'azione di questo potenziale.

V. Le considerazioni precedenti sono d'indole troppo generale per potere da esse giudicare della opportunità della rappresentazione di un campo di forza mediante pressioni elastiche come quelle proposte. Conviene applicare le formole trovate a casi speciali e cercare a quali risultati esse conducano. Ciò mi propongo di fare. Intanto però mi sembra sia lecito concludere che non vi può esser dubbio circa la possibilità di risolvere in via generale il problema di Maxwell senza uscire dal campo della meccanica ordinaria.

Astronomia. — *Osservazioni del passaggio di Mercurio 1907 novembre 13-14, fatte al R. Osservatorio del Campidoglio.* Nota del Corrispondente A. Di Legge.

Il cielo, quantunque più o meno nuvoloso nel mattino, ci ha permesso di osservare tutti i contatti. Le osservazioni furono fatte da me e dall'astronomo F. Giacomelli per proiezione al refrattore di Merz, di $0^m,117$ di apertura, sull'imagine del disco solare di $0^m,40$. L'astronomo aggiunto A. Prosperi osservò anch'egli per proiezione il terzo e quarto contatto ad un cannocchiale di Dollond, di $0^m,065$ di apertura, montato parallatticamente sull'imagine del disco solare di $0^m,16$.

I tempi dei contatti osservati in tempo medio civile del Campidoglio sono i seguenti:

		Primo contatto	Secondo contatto	Terzo contatto	Quarto contatto
Di Legge	1907 nov. 14	$11^h\,13^m\,26^s$	$11^h\,15^m\,49^s$	$14^h\,37^m\,32^s$	$14^h\,40^m\,6^s$
Giacomelli	» » »	» » 23	» » 36	» » 22	» » 7
Prosperi	» » »	— — —	— — —	» » 26	» » 2

Le imagini dei bordi del sole e del pianeta furono oscillanti ed ondulati in tutti i contatti. Il disco di mercurio apparve circolare ed uniformemente nero senza traccia di aureola. Nel 2° e 3° contatto e più marcatamente nel terzo mi parve di vedere per qualche secondo un legamento in forma di striscia nera tra il bordo solare ed il bordo di mercurio.

I tempi dei quattro contatti calcolati per Roma colle formole del Ber. Astr. Jahrbuch sono:

1° contatto	1907 nov. 14	$11^h\,13^m\,11^s.1$	t. m. civile del Campidoglio	
2° contatto	» » »	» 15 52.2	» » »	» »
3° contatto	» » »	14 37 55.8	» » »	» »
4° contatto	» » »	» 40 35.9	» » »	» »

Matematica. — *Integrazione dell'equazione funzionale che regge la caduta di una sfera in un liquido viscoso.* Nota II di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente Levi-Civita.

5. Prima di proseguire nella trattazione del caso generale, soffermiamoci sopra un caso particolare, molto importante, cioè quello trattato dal Basset e dal Picciati.

Supponiamo che il liquido, inizialmente, sia in quiete, e che la velocità iniziale V_0 della sfera sia pure nulla; questa allora si muoverà entro il liquido, unicamente sotto l'azione della gravità.

In tal caso la funzione $\gamma(t)$ si riduce ad una costante γ_0, che ha per valore:

$$\gamma_0 = \frac{2(\eta - \varrho)\, g}{2\eta + \varrho},$$

ove g indica l'accelerazione della gravità.

Dalla (13) avremo quindi:

$$V(t) = \frac{e^{at}}{a-b}\left\{(\lambda\nu + a)\,\gamma_0 \frac{e^{-at}-1}{-a} - 2\mu\sqrt{\nu}\, a\gamma_0 \int_0^t e^{-a\tau}\sqrt{\tau}\, d\tau\right\} -$$
$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\left\{(\lambda\nu + b)\,\gamma_0 \frac{e^{-bt}-1}{-b} - 2\mu\sqrt{\nu}\, b\gamma_0 \int_0^t e^{-b\tau}\sqrt{\tau}\, d\tau\right\},$$

ovvero, integrando per parti:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{a-b}\left(\frac{\lambda\nu + b}{b} - \frac{\lambda\nu + a}{a}\right) + \frac{e^{at}}{a-b}\gamma_0\left\{\frac{\lambda\nu + a}{a} - \mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau\right\} -$$
$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\gamma_0\left\{\frac{\lambda\nu + b}{b} - \mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{e^{-b\tau}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau\right\},$$

cioè, ricordando le (15):

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{at}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} - \int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau\right) -$$
$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{b}} - \int_0^t \frac{e^{-b\tau}}{\sqrt{\tau}}\, d\tau\right). \tag{18}$$

Verifichiamo che questa funzione soddisfa effettivamente all'equazione funzionale (5).

Osserviamo intanto che si può pure scrivere:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{at}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{a}} - \frac{e^{bt}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{b}} -$$
$$- \frac{1}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{e^{au}}{\sqrt{t-u}}\,du + \frac{1}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{e^{bu}}{\sqrt{t-u}}\,du .$$

Sostituendo nella (5) ed effettuando alcune riduzioni mediante le (15), si ha:

$$(\lambda\nu + a)\,e^{at}\sqrt{\frac{\pi}{a}} - (\lambda\nu + b)\,e^{bt}\sqrt{\frac{\pi}{b}} =$$
$$= \mu\sqrt{\nu}\left\{a\int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}\int_0^\tau \frac{e^{au}}{\sqrt{\tau-u}}\,du - b\int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}\int_0^\tau \frac{e^{bu}}{\sqrt{\tau-u}}\,du\right\},$$

invertendo le integrazioni per mezzo del teorema di Dirichlet, il 2° membro può scriversi:

$$\mu\sqrt{\nu}\left\{a\int_0^t e^{au}\,du\int_u^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}\sqrt{\tau-u}} - b\int_0^t e^{bu}\,du\int_u^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}\sqrt{\tau-u}}\right\} =$$
$$= \mu\sqrt{\nu}\,\pi\left\{a\int_0^t e^{au}\,du - b\int_0^t e^{bu}\,du\right\} = \mu\sqrt{\nu}\,\pi(e^{at} - e^{bt}),$$

che si riconosce essere identico al 1° membro, a cagione delle (15).

Perciò la funzione $V(t)$, definita dalla (18), verifica la (5), inoltre si annulla per $t = 0$, quindi soddisfa a tutte le condizione poste.

Dalla (18) si deduce poi, dopo alcune riduzioni, che la lunghezza del cammino percorso dal centro dalla sfera vale:

$$z = \frac{\pi\mu^2 - \lambda}{\lambda^3\nu^2}\gamma_0 + \frac{\gamma_0}{\lambda\nu}t - 2\frac{\mu\sqrt{\nu}}{\lambda^2\nu^2}\gamma_0\sqrt{t} +$$
$$+ \frac{e^{at}}{a(a-b)}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} - \int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right) - \tag{19}$$
$$- \frac{e^{bt}}{b(a-b)}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{b}} - \int_0^t \frac{e^{-b\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right).$$

6. Supposto verificata la condizione (16), cioè $\eta < \frac{5}{8}\varrho$, le costanti a, b sono positive, e allora ponendo $a\tau = u^2$, la (18) può scriversi:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{at}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{a}}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{at}} e^{-u^2}\,du\right) -$$
$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{b}}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{bt}} e^{-u^2}\,du\right);$$

introducendo col Bertrand, la funzione $\Theta(x)$ definita da:

$$\Theta(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2}\, du,$$

potremo scrivere:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{at}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{a}}\left[1-\Theta(\sqrt{at})\right] -$$

$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{b}}\left[1-\Theta(\sqrt{bt})\right].$$

Questa formola è utilissima per il calcolo numerico della velocità corrispondendente ai vari valori di t: infatti gli esponenziali e^{at}, e^{bt} sono calcolati in apposite tavole (1), e la funzione $\Theta(x)$, che si incontra nel calcolo delle probabilità, nella teoria delle assicurazioni, e nella teoria della rifrazione astronomica, trovasi calcolata presso vari Autori, ad es. nel *Calcul des probabilités* (Paris, a. 1889) del Bertrand (in fine del volume), per valori dell'argomento crescenti di un centesimo a partire da 0 a 4,80; tale funzione, al crescere dell'argomento, tende rapidamente ad 1, ad es. $\Theta(4{,}80)$ differisce, per difetto, da 1 per meno di 10^{-11}.

Il calcolo numerico di z è pure semplicissimo, perchè la (19) può pure scriversi:

$$z = \frac{\pi\mu^2 - \lambda}{\lambda^3\nu^2}\gamma_0 + \frac{\gamma_0}{\lambda\nu}t - 2\frac{\mu\sqrt{\nu}}{\lambda^2\nu^2}\gamma_0\sqrt{t} +$$

$$+ \frac{e^{at}}{a(a-b)}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{a}}\left[1-\Theta(\sqrt{at})\right] - \frac{e^{bt}}{b(a-b)}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi\nu}{b}}\left[1-\Theta(\sqrt{bt})\right].$$

Supponiamo ora soddisfatta la (16″) e quindi $\eta > \frac{5}{8}\varrho$; le costanti a, b risultano allora immaginarie coniugate, e dalla (18) si deduce poscia:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{\alpha t}}{a-b}\gamma_0\frac{\mu\sqrt{\pi\nu}}{\lambda\nu}\left(\sqrt{b}\,e^{i\beta' t} - \sqrt{a}\,e^{-i\beta' t}\right) -$$

$$- \frac{e^{\alpha t}}{a-b}\gamma_0\mu\sqrt{\nu}\left(e^{i\beta' t}\int_0^t \frac{e^{-\alpha\tau}\,e^{-i\beta'\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau - e^{-i\beta' t}\int_0^t \frac{e^{-\alpha\tau}\,e^{i\beta'\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right),$$

osservando poi che:

$$\sqrt{a} = \frac{1}{2}\mu\sqrt{\pi\nu} + i\frac{\beta'}{\mu\sqrt{\pi\nu}} \quad , \quad \sqrt{b} = \frac{1}{2}\mu\sqrt{\pi\nu} - i\frac{\beta'}{\mu\sqrt{\pi\nu}};$$

(1) Cfr. ad es. Köhler, *Manuale logaritmico-trigonometrico*, pp. 356-359.

e facendo il cambiamento di variabile $\beta'\tau = u^2$ si ottiene:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} - e^{\alpha t}\frac{\gamma_0}{\lambda\nu}\left[\cos(\beta' t) - \frac{\pi\mu^2\nu}{2\beta'}\operatorname{sen}(\beta' t)\right] -$$

$$- e^{\alpha t}\frac{2\gamma_0\mu\sqrt{\nu}}{\beta'\sqrt{\beta'}}\left[\operatorname{sen}(\beta' t)\int_0^{\sqrt{\beta' t}} e^{-\frac{\alpha}{\beta'}u^2}\cos(u^2)\,du -\right.$$

$$\left. - \cos(\beta' t)\int_0^{\sqrt{\beta' t}} e^{-\frac{\alpha}{\beta'}u^2}\operatorname{sen}(u^2)\,du\right],$$

ovvero:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} - e^{\alpha t}\cos(\beta' t)\,\gamma_0\left[\frac{1}{\lambda\nu} - \frac{2\mu\sqrt{\nu}}{\beta'\sqrt{\beta'}}\int_0^{\sqrt{\beta' t}} e^{-\frac{\alpha}{\beta'}u^2}\operatorname{sen}(u^2)\,du\right] +$$

$$+ e^{\alpha t}\operatorname{sen}(\beta' t)\,\gamma_0\left[\frac{\pi\mu^2}{2\beta'\lambda} - \frac{2\mu\sqrt{\nu}}{\beta'\sqrt{\beta'}}\int_0^{\sqrt{\beta' t}} e^{-\frac{\alpha}{\beta'}u^2}\cos(u^2)\,du\right].$$

Se, in particolare, $\alpha = 0$, cioè, come si deduce dalla (17), $\pi\mu^2 = 2\lambda$, ovvero $\eta = \frac{7}{4}\varrho$, le formole precedenti si semplificano, osservando che in tal caso $\beta' = \frac{1}{2}\pi\mu^2\nu = \lambda\nu$, e allora si trova:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} - \frac{\cos(\lambda\nu t)}{\lambda\nu}\,\gamma_0\left[1 - 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{\sqrt{\lambda\nu t}}\operatorname{sen}(u^2)\,du\right] +$$

$$+ \frac{\operatorname{sen}(\lambda\nu t)}{\lambda\nu}\,\gamma_0\left[1 - 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{\sqrt{\lambda\nu t}}\cos(u^2)\,du\right].$$

Questa formola è assai utile per il calcolo numerico di $V(t)$, perchè gli integrali che qui figurano, che sono stati già incontrati da Eulero nella teoria della curva elastica, e poi da Fresnel nella teoria della diffrazione della luce, si trovano calcolati in apposite tavole, costruite da Fresnel stesso.

7. Dalle formole ora trovate si può subito dedurre il valor limite della velocità $V(t)$, dopo un tempo infinitamente grande.

Infatti dalla (18) si deduce intanto, con un cambiamento di variabile:

$$(20)\qquad V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{e^{at}}{a-b}\,\gamma_0\,\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} - 2\int_0^{\sqrt{t}} e^{-au^2}\,du\right) -$$

$$- \frac{e^{bt}}{a-b}\,\gamma_0\,\mu\sqrt{\nu}\left(\sqrt{\frac{\pi}{b}} - 2\int_0^{\sqrt{t}} e^{-bu^2}\,du\right),$$

ora se le costanti a, b sono reali (e allora saranno necessariamente positive,

come abbiamo visto), ovvero se sono immaginarie, ma con parte reale positiva o nulla, sussiste la formola d'Eulero:

$$(21) \qquad \int_0^\infty e^{-au^2}\,du = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\,,$$

quindi avremo ancora:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + 2\,\frac{e^{at}}{a-b}\,\gamma_0\,\mu\sqrt{\nu}\int_{\sqrt{t}}^\infty e^{-au^2}\,du - 2\,\frac{e^{bt}}{a-b}\,\gamma_0\,\mu\sqrt{\nu}\int_{\sqrt{t}}^\infty e^{-bu^2}\,du\,,$$

Dal teorema di De-l'Hospital si ha poi:

$$\lim_{t=\infty} e^{at}\int_{\sqrt{t}}^\infty e^{-au^2}\,du = \lim_{t=\infty}\frac{\displaystyle\int_{\sqrt{t}}^\infty e^{-au^2}\,du}{e^{-at}} = \lim_{t=\infty}\frac{e^{-at}\,\dfrac{1}{2\sqrt{t}}}{e^{-at}} = 0\,,$$

ed un'eguaglianza analoga, in cui al posto di a comparisce b.

Ne segue:

$$\lim_{t=\infty} V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu}\,.$$

Del resto, a questo risultato si giunge pure osservando che la precedente espressione di $V(t)$ si può pure scrivere così:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} + \frac{1}{a-b}\,\gamma_0\,\mu\sqrt{\nu}\int_0^\infty \frac{e^{-ax} - e^{-bx}}{\sqrt{t+x}}\,dx\,.$$

Si conclude dunque che il moto della sfera tende a diventare uniforme. il valore limite della velocità essendo:

$$V = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} = \frac{2R^2}{9\nu\varrho}\,(\eta - \varrho)\,g\,.$$

Questa è la nota formola data da Stokes, nel caso del moto stazionario.

Se poi la parte reale delle costanti a, b è negativa (cioè $\alpha < 0$), dalla (20) stessa risulta, con analoghe considerazioni, che per $t = \infty$ il valore limite della velocità è ancora il 1° termine $\frac{\gamma_0}{\lambda\nu}$.

8. Se infine si suppone verificata la (16′) e quindi $a = b$, si può dedurre dalla (13′):

$$V(t) = \frac{\lambda\nu}{a^2}\,\gamma_0 - \frac{\mu\sqrt{\nu}}{a}\,\gamma_0\sqrt{t} + te^{at}\,\gamma_0\left\{\frac{\lambda\nu + a}{a} - \mu\sqrt{\nu}\int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right\} -$$

$$- e^{at}\gamma_0\left\{\frac{\lambda\nu}{a^2} - \frac{\mu\sqrt{\nu}}{2a}\int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right\},$$

e poichè, nel caso attuale, si ha: $a = \lambda\nu$, si ottiene, dopo qualche trasformazione:

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} - \frac{\mu\sqrt{\nu}}{\lambda\nu}\gamma_0\sqrt{t} + e^{\lambda\nu t}\gamma_0\mu\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\left(t - \frac{1}{2\lambda\nu}\right)\left[1 - \Theta(\sqrt{\lambda\nu t})\right],$$

$$V(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} - \frac{\mu\sqrt{\nu}}{\lambda\nu}\gamma_0\sqrt{t} + 2e^{\lambda\nu t}\gamma_0\frac{\mu}{\sqrt{\lambda}}\left(t - \frac{1}{2\lambda\nu}\right)\int_{\sqrt{\lambda\nu t}}^{\infty} e^{-u^2}\,du\,.$$

La penultima di queste formole è assai adatta al calcolo numerico di $V(t)$. L'ultima è invece utile per dedurre il valore limite di $V(t)$ per $t = \infty$, valore che si trova essere eguale a $\frac{\gamma_0}{\lambda\nu}$, come nei casi precedenti.

Il calcolo di z in questi vari casi, si può pure effettuare facilmente, ma, per brevità, mi dispenso di riportare le relative formole.

9. Riprendiamo il caso generale, nel quale la velocità di caduta della sfera è espressa dalla (13).

La funzione $\gamma(t)$ è della forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \varphi(t),$$

ove γ_0 è la costante considerata precedentemente, e $\varphi(t)$ è una funzione che dipende dallo stato iniziale di moto del liquido e della sfera (e che è nulla se sfera e liquido sono, inizialmente, in quiete); tale funzione deve inoltre annullarsi per $t = \infty$.

Sostituendo nella (13) si ottiene:

$$V(t) = v(t) + \frac{e^{at}}{a-b}\left\{(\lambda\nu + a)\int_0^t e^{-a\tau}\varphi(\tau)\,d\tau - \right.$$
$$- \mu\sqrt{\nu}\,a\int_0^t e^{-au}\,du\int_0^u \frac{\varphi(\tau)}{\sqrt{u-\tau}}\,d\tau +$$
$$\left. + \mu\sqrt{\nu}\,\lambda\nu V_0\int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau - (\lambda\nu + b)\,V_0\right\} - \frac{e^{bt}}{a-b}\left\{\cdots\right\},$$

$v(t)$ designando la velocità dovuta al termine γ_0, cioè quella che compete al caso in cui sfera e liquido sono inizialmente in quiete, la cui espressione è data dal 2° membro della (18).

Si può ancora scrivere, invertendo le integrazioni col teorema di Dirichlet, e tenendo sempre conto delle (15):

$$V(t) = v(t) + \frac{e^{at}}{a-b}\mu\sqrt{\pi\nu a}\left\{\int_0^t e^{-a\tau}\varphi(\tau)\,d\tau - \right.$$
$$- \sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_0^t \varphi(\tau)\,d\tau\int_\tau^t \frac{e^{-au}}{\sqrt{u-\tau}}\,du -$$
$$\left. - \sqrt{\frac{b}{a}}\,V_0\left(1 - \sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_0^t \frac{e^{-a\tau}}{\sqrt{\tau}}\,d\tau\right)\right\} - \frac{e^{bt}}{a-b}\mu\sqrt{\pi\nu b}\left\{\cdots\right\},$$

con un cambiamento di variabili, si deduce:

$$V(t) = v(t) + \frac{e^{at}}{a-b}\,\mu\sqrt{\pi\nu a}\left\{\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau - \right.$$
$$- 2\sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_0^{\sqrt{t-\tau}} e^{-ax^2}\,dx -$$
$$\left. - \sqrt{\frac{b}{a}}\,V_0\left(1 - 2\sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_0^{\sqrt{t}} e^{-ax^2}\,dx\right)\right\} - \frac{e^{bt}}{a-b}\,\mu\sqrt{\pi\nu b}\left\{\cdots\right\}.$$

Supponendo le costanti a, b positive, o (se sono immaginarie) con parte reale non negativa, e ricordando la formola d'Eulero (21), si ottiene:

$$V(t) = v(t) +$$
$$+ 2\,\frac{e^{at}}{a-b}\,\mu\sqrt{\nu a}\left\{\sqrt{a}\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx - \sqrt{b}\,V_0\int_{\sqrt{t}}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx\right\} -$$
$$- 2\,\frac{e^{bt}}{a-b}\,\mu\sqrt{\nu b}\left\{\sqrt{b}\int_0^t e^{-b\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-bx^2}\,dx - \sqrt{a}\,V_0\int_{\sqrt{t}}^{\infty} e^{-bx^2}\,dx\right\}.$$

Questa formola, abbastanza semplice, ci dà la velocità $V(t)$ della sfera al tempo t.

Da essa si trae, con facilità, il valore limite della velocità, al crescere indefinito di t; infatti, dal teorema di De-l'Hospital, si ha:

$$\lim_{t=\infty}\left[e^{at}\,a\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx - e^{bt}\,b\int_0^t e^{-b\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-bx^2}\,dx\right] =$$
$$= \lim_{t=\infty}\left[a\,\frac{\displaystyle\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx}{e^{-at}} - b\,\frac{\displaystyle\int_0^t e^{-b\tau}\,\varphi(\tau)\,d\tau\int_{\sqrt{t-\tau}}^{\infty} e^{-bx^2}\,dx}{e^{-bt}}\right] =$$
$$= \lim_{t=\infty}\frac{e^{-at}\,\varphi(t)\displaystyle\int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,dx - \frac{1}{2}\int_0^t e^{-a\tau}\,\varphi(\tau)\,e^{-(at-a\tau)}\,\frac{1}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau}{-\,e^{-at}} -$$
$$- \lim_{t=\infty}\frac{e^{-bt}\,\varphi(t)\displaystyle\int_0^{\infty} e^{-bx^2}\,dx - \frac{1}{2}\int_0^t e^{-b\tau}\,\varphi(\tau)\,e^{-(bt-b\tau)}\,\frac{1}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau}{-\,e^{-bt}} =$$
$$= \lim_{t=\infty}\left[\varphi(t)\left(\int_0^{\infty} e^{-bx^2}\,dx - \int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,dx\right)\right] = 0,$$

perchè la funzione $\varphi(t)$ è nulla per $t = \infty$.

Ne segue:

$$\lim_{t=\infty} V(t) = \lim_{t=\infty} v(t) = \frac{\gamma_0}{\lambda\nu} .$$

Si arriva allo stesso risultato se la parte reale delle costanti a, b è negativa.

Concludiamo così, anche nel caso generale in cui sfera e liquido inizialmente sono in movimento, che dopo un tempo infinitamente grande, il moto della sfera tende a diventare uniforme, la velocità avendo per valore limite quello assegnato da Stokes, corrispondentemente al moto stazionario della sfera.

Tale risultato è in pieno accordo con ciò che suggerisce l'intuizione fisica.

Meccanica. — *Un teorema sulle equazioni dell'elasticità.* Nota di O. Tedone, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia — *Notizia cristallografica sull'azzurrite del Timpone Rosso presso Lagonegro.* Nota di Ferruccio Zambonini, presentata dal Corrispondente G. De Lorenzo.

Recentemente il prof. G. De Lorenzo ha descritto un interessante giacimento di minerali di rame rinvenuto in certe rocce silicee certamente appartenenti agli strati triassici del Timpone Rosso, presso Lagonegro, in Basilicata (1).

Dei diversi minerali notati dal prof. De Lorenzo uno, e cioè l'azzurrite, si presenta, oltre che in venuzze ed in granuletti, anche qualche volta in piccoli cristallini, nei quali lo stesso prof. De Lorenzo riconobbe le forme $\{110\}$ e $\{101\}$.

Non essendo finora stati descritti che pochissimi giacimenti italiani di azzurrite cristallizzata, sembrò al prof. De Lorenzo che una determinazione cristallografica dei cristalli da lui rinvenuti avrebbe costituito un interessante complemento delle sue ricerche. Con grande cortesia, della quale gli sono ben grato, il prof. De Lorenzo volle affidare a me per lo studio i cristallini da lui isolati. Nelle righe che seguono esporrò brevemente i risultati delle misure eseguite.

(1) In un'ulteriore visita fatta in questo autunno alla località, mi sono convinto che i minerali cupriferi provengono senza dubbio dai terreni triasici. G. De Lorenzo.

I cristallini di azzurrite del Timpone Rosso raramente superano 1 mm. nella loro massima dimensione e sono, in generale, mal conformati ed irregolarmente terminati. Ciò dipende dal fatto che essi di rado si presentano isolati e di solito sono riuniti in gruppi od in crosticine. Le forme semplici osservate sono le seguenti: *c* }001{, *σ* }101{, *θ* }$\bar{1}$01{, *μ* }$\bar{1}$05{, *b* }010{, *m* }110{, *p* }021{. Sono tutte assai frequenti, ad eccezione di }$\bar{1}$05{, che fu osservata in un solo cristallo con una piccola faccetta.

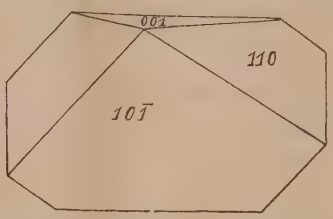


Fig. 1.

L'habitus dei cristalli è variabile e rende interessante l'azzurrite del Timpone Rosso, trattandosi spesso di abiti ben poco comuni in questo minerale. Alcuni dei cristallini più piccoli presentano la combinazione assai semplice }001{ }$\bar{1}$01{ }110{ nella quale }001{ e }110{ non hanno grandezza

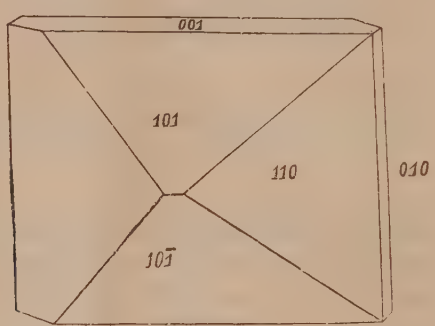


Fig. 2.

molto diversa ed anche }110{ è piuttosto esteso. Uno dei cristalli di questa combinazione è rappresentato nella fig. 1: in esso, però, }$\bar{1}$01{ è più grande della base. Altri cristalli, che mostrano abito pseudoottaedrico, sono più ricchi di facce ed in essi riscontrai la combinazione }001{, }010{, }110{, }101{, }$\bar{1}$01{. Di queste forme, }110{, }$\bar{1}$01{ e }101{ sono le più estese: la base e l'altro pinacoide }010{ sono, invece, molto sottili (fig. 2). È in un cristallo di questo tipo che si è osservata la forma }$\bar{1}$05{.

I cristalli più grandi, che raggiungono anche due millimetri nella loro massima estensione, mostrano di solito un habitus del tutto diverso da quelli finora descritti: essi sono, infatti, tabulari secondo la base e presentano fortemente estesa la forma $\{021\}$. Il migliore dei cristalli di questo tipo è riprodotto nella fig. 3.

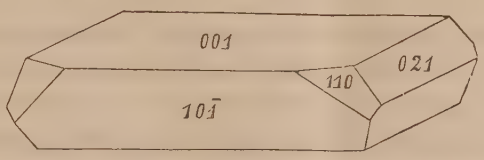


Fig. 3.

Nella tabella che segue sono riuniti gli angoli più importanti che hanno servito a stabilire i simboli delle diverse forme semplici osservate. Per i calcoli si sono adoperate le costanti di Schrauf (1).

$$a : b : c = 0{,}85012 : 1 : 0{,}88054$$
$$\beta = 87° 36'$$

Spigoli misurati	Media delle misure	Calc.
(010):(110) =	49° 32′	49° 39 ½′
(110):(1$\bar{1}$0)	80 45	80 41
(001):($\bar{1}$01)	47 30	47 15
(001):(101)	44 40	44 46
(001):($\bar{1}$05)	11 40	11 47 ½
(001):(110)	88 [illegible]2	88 10
(001):(021)	60 17	60 23 ⅓
(021):(02$\bar{1}$)	59 26	59 13

L'accordo tra gli angoli misurati ed i calcolati si può considerare come soddisfacente, se si pensa che le facce dei cristalli studiati sono quasi sempre poco adatte, causa la loro striatura e le ondulazioni della loro superficie, a misure esatte.

Come si è già detto, cristalli di azzurrite somiglianti per il loro habitus a quelli qui descritti del Timpone Rosso sono rari. Una figura somigliante alla nostra fig. 2 è data dal Cesaro (2) per l'azzurrite di Lembecq (Belgio), e cristalli somiglianti assai a quelli della nostra fig. 3 sono stati descritti molti anni fa dal Lévy (3) come provenienti da Chessy.

(1) Accettate dal Dana, *System of Mineralogy*, 6 ed., pag. 296.

(2) *Description des minéraux phosphatés, sulfatés et carbonatés du sol Belge.* Mémoires de l'Acad. Royale de Belgique, LIII, pag. 125-126 della Memoria, fig. 43.

(3) *Description d'une collection de minéraux* ecc., Atlas Pl. LXIII, fig. 8. Cfr. Schrauf, *Atlas der Krystallformen* ecc., Taf. XXVII, fig. 31.

Chimica. — *Sui sali di Roussin* (1). Nota V di I. Bellucci e P. De Cesaris, presentata dal Socio S. Cannizzaro,

In una Nota pubblicata recentemente (2) abbiamo dimostrato che ai nitrosolfuri della prima serie compete un peso molecolare semplice, corrispondente alla formola generale $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$, traendo tale conclusione dai valori trovati per Δ nella conducibilità elettrica del nitrosolfuro sodico.

Stabilito questo punto essenziale ci è sembrato necessario, prima di procedere oltre nelle nostre indagini, di confermare la formola suddetta, ricercando la quantità di ossigeno che viene consumata da una molecola di nitrosolfuro. In presenza di un ossidante appropriato (nel nostro caso il permanganato) ed in condizioni opportune, la molecola del nitrosolfuro va incontro ad una demolizione ed ossidazione totale, di modo che la quantità di ossigeno consumata non può fornirci alcun criterio circa il grado di ossidazione dei singoli componenti, ma può soltanto darci una indicazione sicura se nella molecola stessa sia o no contenuto qualche atomo di idrogeno.

Il conoscere con sicurezza questo ultimo dato non appariva invero superfluo, giacchè non era affatto improbabile che nella molecola così complessa dei nitrosolfuri, la quale si genera in condizioni tanto poco definite, fossero presenti uno o due atomi di idrogeno che potevano facilmente essere sfuggiti nelle combustioni analitiche, di per sè stesse abbastanza difficili e delicate.

Allo scopo suddetto noi abbiamo eseguito in opportune condizioni delle titolazioni con permanganato, sopra il nitrosolfuro potassico, ottenuto purissimo per ripetute cristallizzazioni dall'acqua.

Ecco i risultati ottenuti:

I. Gr. 0,09738 di $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ hanno consumato gr. 0,06948 di ossigeno.

II. Gr. 0,06492 di $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ hanno consumato gr. 0,04608 di ossigeno.

Da questi dati si ricava che la molecola $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ consuma nella sua totale ossidazione:

	I.	II.
Atomi di ossigeno	26,1	26,07

mentre teoricamente, affinchè tutti gli elementi che la costituiscono giungano al loro grado massimo di ossidazione (come ci siamo assicurati che sono

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci e Carnevali. Questi Rendiconti, XVI, 584, 1907.

pervenuti nelle titolazioni da noi eseguite) si richiedono 26 atomi di ossigeno. Con ciò si esclude che la molecola dei nitrosolfuri contenga dell'idrogeno e resta confermato che essa realmente corrisponde alla composizione $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$.

Stabilito che ai nitrosolfuri della prima serie appartiene un peso molecolare semplice e confermato per diverse vie che essi con sicurezza corrispondono alla composizione rappresentata dalla formola $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$, non resta che ad inoltrarsi nello studio della costituzione di questi sali così complessi.

È evidente come la questione fondamentale sulla quale si impernia la costituzione dei nitrosolfuri, si basi sul grado di ossidazione che spetta ai quattro atomi di ferro, ed a tale proposito troviamo anzitutto opportuno ricordare alcune proprietà, riferentisi ai nitrosolfuri, da noi già descritte in Note precedenti. Abbiamo infatti dimostrato (1) che due energici riducenti, quali l'idrazina e l'idrossilammina, non agiscono sulla molecola del nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3Na, 2H_2O$, in ambiente debolmente alcalino, se non formando i rispettivi nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina. Ancora più recentemente abbiamo osservato (2) che una soluzione del sale $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ in alcool etilico (al 99 %) si conserva perfettamente inalterata se esposta in vaso chiuso alla luce solare diretta, anche per la durata di più giorni.

A tali fatti, che denotano di per sè soli la completa resistenza che offre la molecola dei nitrosolfuri di fronte a potenti agenti riduttori, siamo ora in grado di aggiungerne altri da noi osservati, i quali vengono non solo a corroborare quelli ora ricordati, ma gettano di per se stessi una gran luce sul grado di ossidazione che dovrà attribuirsi agli atomi di ferro dei nitrosolfuri.

Una soluzione acquosa del sale $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ (concentraz. 2 %) posta a bollire e fatta attraversare durante l'ebollizione da una rapida corrente di acido solfidrico, o di anidride solforosa, per oltre un'ora, non ha dato alcun manifesto fenomeno di alterazione e col raffreddamento ha lasciato in entrambi i casi deporre l'originario sale potassico, in condizioni tali di purezza da poterlo senz'altro adoperare per l'analisi. Rimanendo sempre, come è logico, nel campo dei composti del ferro ricordiamo che in identiche condizioni, di fronte a tali riduttori, non resiste il ferricianuro potassico, uno dei sali più stabili e più complessi che annoveri la chimica minerale, mentre all'opposto il prussiato giallo rimane inalterato nel suo tipo $[Fe''Cy^6]R'_4$. Nè, per le conoscenze che si hanno attualmente, si può attribuire ai nitrosolfuri un grado di complessità e quindi di stabilità superiore a quello dei

(1) Bellucci e Cecchetti, Gazz. Chim. It., *37* (I), 162 (1907).
(2) Bellucci e Carnevali, loc. cit., pag. 590.

ferricianuri, nei quali entra il radicale alogenico (CN), il formatore più tipico di anioni complessi.

Abbiamo anche verificato che neppure altri energici riduttori quali l'idrosolfito sodico, la formalina, ecc. aggiunti ad una soluzione bollente del sale $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ producono alcuna alterazione. Le conoscenze generali che si hanno a tal riguardo portano a credere che se i potenti riduttori da noi sperimentati si fossero trovati di fronte nella molecola dei nitrosolfuri ad atomi di ferro allo stato ferrico, avrebbero dovuto con ogni probabilità produrre delle manifeste alterazioni. Del resto, se questi fatti di per sè soli non bastassero ad ammettere che il ferro per lo meno in massima parte sia contenuto nei nitrosolfuri allo stato ferroso, possono certamente con più efficacia dimostrarlo le esperienze che ora passiamo a descrivere (1).

Lo stato di ossidazione degli atomi di ferro dipende in parte dal modo con cui trovansi collegati i tre atomi di solfo nella molecola $Fe^4(NO)^7S^3R'$. Per decidere se lo solfo si trovi realmente tutto allo stato di solfuro, abbiamo riscaldato una nota quantità del sale $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ con acido cloridrico sufficientemente concentrato, entro un palloncino nel quale si manteneva costantemente una atmosfera di anidride carbonica. Il nitrosolfuro dopo una ebollizione di circa dieci minuti, e dopo aver svolto abbondantemente acido solfidrico, era totalmente passato in soluzione *con il caratteristico colore verdognolo dei sali ferrosi*, lasciando il liquido lattescente per piccole quantità di solfo rimaste in sospensione. Quando più non si svolgevano traccie di acido solfidrico, si aggiunsero alla soluzione lattescente (la quale non conteneva acido solforico) poche goccie di acido nitrico che resero subito limpido il liquido colorandolo nel giallo caratteristico dei sali ferrici. Scacciato l'eccesso di acido, si dosò per pesata l'acido solforico formatosi, dopo avere eliminato il ferro.

I. Gr. 0,7393 di $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ ⟶ gr. 0,0791 $BaSO_4$
II. Gr. 0,7014 di " ⟶ gr. 0,0587 $BaSO_4$

dai quali dati, riferendosi a 100 p. di nitrosolfuro, si ha:

	I.	II.
Solfo	1,47	1,15

(1) È noto, soprattutto per merito di Pawel, che, trattando a caldo con idrati alcalini un nitrosolfuro della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$ si separa da ogni molecola di questi un atomo di ferro, allo stato di sesquiossido idrato, sotto forma di polvere rossa pesante e talora anche di lamelle lucenti, mentre contemporaneamente si svolge un atomo di azoto allo stato di N_2O. L'atomo di ferro che si separa allo stato ferrico preesiste come tale nella molecola? O non è piuttosto un atomo di ferro allo stato ferroso che viene nell'atto della precipitazione ossidato da un gruppo NO, il quale si riduce e si svolge per l'appunto allo stato di N_2O?

vale a dire della quantità totale di solfo (16,37 %) contenuta nel nitrosolfuro potassico, solo una piccola parte non si svolge come acido solfidrico, rimanendone indietro allo stato elementare una quantità di gran lunga inferiore anche a quella che si calcola per un solo atomo di solfo (5,46 %).

Da ciò può con sicurezza dedursi che tutti tre gli atomi di solfo trovansi nei sali di Roussin allo stato di solfuri e la piccola quantità di solfo che rimane indietro allo stato elementare, se vuole attribuirsi ad ossidazione prodotta da ferro ferrico sopra l'acido solfidrico, può solo riferirsi al massimo ad uno soltanto dei quattro atomi di ferro del nitrosolfuro, facendo però astrazione dal comportamento dei sali di Roussin di fronte ai riduttori.

Per formarci un criterio un poco esatto su tale punto così interessante, noi abbiamo preparato per via secca i due solfosali Fe_2S_3, SK_2 e $2FeS, SK^2$, seguendo le indicazioni dettate da Schneider che fu il primo ad ottenerli (1) e mercè le quali si hanno con splendido aspetto cristallino e si appalesano all'analisi in stato di grande purezza. Questi due solfosali, l'uno, come vedesi derivato dal sesquisolfuro Fe_2S_3, l'altro dal solfuro FeS, trattati con acido cloridrico concentrato a temperatura ordinaria ed in atmosfera inerte si sciolgono completamente, il primo con forte separazione di solfo, il secondo rendendo appena lattescente il liquido. Essi vennero trattati a caldo con acido cloridrico, in atmosfera di anidride carbonica, nelle stesse precise condizioni nelle quali avevamo agito col nitrosolfuro. Lo solfo non svoltosi come acido solfidrico e rimasto dopo lunga ebollizione nell'interno del palloncino fu ossidato con acido nitrico e pesato come solfato di bario.

Gr. 0,5822 di Fe_2S_3, SK_2 dettero in tal modo gr. 0,5556 di $BaSO_4$ donde si deduce:

	Trovato	Calcolato per Fe_2S_3, SK_2
Solfo	13,10	40,30

vale a dire, nel caso del solfosale ferrico rimane indietro circa un terzo dello solfo totale, a causa evidentemente dell'ossidazione dell'acido solfidrico per opera del cloruro ferrico. Al contrario il solfosale ferroso $2FeS, SK_2$ non ha lasciato indietro nelle stesse condizioni che una quantità molto piccola di solfo, niente affatto paragonabile alla forte quantità liberatasi dal solfosale ferrico.

Ponendo in raffronto le quantità di solfo liberatesi nelle esperienze ora ricordate, compiute sul sale $Fe^4(NO)^7S^3K$ e sui solfosali Fe^2S^3, SK^2 e $2FeS, SK^2$, risulta molto chiara l'analogia di comportamento fra il nitrosolfuro ed il solfosale ferroso, ed in accordo con quello che sopra abbiamo

(1) Pogg. Annal., *136*, 460 (1869).

detto appare chiaramente come il ferro nei sali di Roussin debba trovarsi, per lo meno in massima parte, allo stato ferroso (1).

Per quanto è sicuro che tutto lo solfo trovisi nel sale $Fe^4(NO)^7S^3K, H_2O$ allo stato di solfuro, altrettanto però non è facile stabilire se anche il potassio sia direttamente collegato con lo solfo, ovvero questo sia unito completamente al ferro. Noi vogliamo tuttavia ricordare qualche dato di fatto che può illuminarci intorno a tale punto.

Il nitrosolfuro $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ trattato a caldo, in atmosfera di anidride carbonica, con acido cloridrico concentrato svolge come si è detto il suo solfo allo stato di acido solfidrico. Se invece nelle identiche condizioni esso si tratta con acido acetico non si ha affatto sviluppo di acido solfidrico. Ciò appare strano se si pensa che il corrispondente nitrosolfuro della seconda serie $[Fe(NO)^2SK]^2$, che è logico ritenere si aggiri nella stessa orbita di complessità di quello della prima serie, dà invece abbondante sviluppo di acido solfidrico se egualmente trattato con acido acetico. È stato indubbiamente provato dai lavori di Pawel e di K. A. Hoffmann che la base, nei nitrosolfuri della seconda serie, è attaccata direttamente allo solfo, mentre per quelli della prima serie non si sa nulla di positivo a tal riguardo, giacchè tutti i tentativi di sintesi diretti ad ottenere eptanitrosolfuri alchilici non hanno mai approdato a nulla. Ciò farebbe ritenere che nei nitrosolfuri $Fe^4(NO)^7S^3R'$ la base non sia attaccata allo solfo (2) in accordo col fatto che l'acido acetico non svolge da essi acido solfidrico, mentre lo svolge dai nitrosolfuri della seconda serie ed anche in parte dai due solfosali Fe^2S^3, SK_2 e $2FeS, SK_2$, per quanto ottenuti per via ignea.

A queste nostre considerazioni che tenderebbero a ritenere i tre atomi di solfo legati tutti direttamente al ferro noi non possiamo però attribuire che quel grado di probabilità imposto dalle poche conoscenze che ancora si hanno al riguardo, specialmente per quello che concerne il passaggio reciproco fra i nitrosolfuri delle due serie.

Da quanto sopra abbiamo esposto risulta:

1°. Ai nitrosolfuri della prima serie spetta la formola semplice $Fe^4(NO)^7S^3R'$ ed è escluso realmente che essi contengano qualche atomo di idrogeno.

(1) Abbiamo anche eseguito analoghe esperienze col nitrosolfuro della 2ª serie $Fe(NO)^2SK$. Questo, trattato con acido cloridrico non troppo diluito, in ambiente di gas inerte, dopo una sufficiente ebollizione fornisce un liquido perfettamente limpido *e col nettissimo colore verde, proprio dei sali ferrosi.*

(2) A tale proposito vogliamo anche ricordare che l'epta-nitrosolfuro di piombo lascia passare completamente il piombo in soluzione quando viene trattato a caldo ed in atmosfera inerte con acido cloridrico diluito (1:5).

2°. La completa resistenza di tali nitrosolfuri di fronte ai più energici riduttori, mentre d'altra parte essi sono sensibilissimi all'azione degli ossidanti, insieme alle altre particolarità su ricordate, fanno ritenere che in essi gli atomi di ferro trovinsi se non tutti, in massima parte, allo stato ferroso.

3°. I tre atomi di solfo contenuti nella molecola $Fe^4(NO)^7S^3R'$, esistono allo stato di solfuro e secondo quanto finora si conosce si sarebbe inclinati a ritenerli tutti legati agli atomi di ferro.

Giova riflettere che siamo ancora ai principî dello studio dei sali di Roussin e le ricerche da noi compiute non sono che un modesto ed iniziale contributo intorno a tale questione. Noi crediamo che piuttosto di rivolgere l'attenzione e le ricerche soltanto sulla molecola dei nitrosolfuri convenga allargare in varî sensi le basi sperimentali, poichè altrimenti si correrebbe il rischio di rimanere in un circolo vizioso, soprattutto per il fatto che la molecola stessa demolendosi mette in libertà agenti facili ad essere ossidati a fianco di altri egualmente facili ad essere ridotti, donde la difficoltà di ricavare criteri sicuri e precisi.

Tuttavia, nonostante le difficoltà che presenta, lo studio dei sali di Roussin dovrà essere coltivato sempre con più lena poichè da esso potranno derivarsi nuovi e preziosi criteri circa la funzione di alcuni gruppi, intorno a cui regna ancora grande o completa incertezza. Come sprone a questo studio stanno le suggestive parole dettate dal sommo Mendelejeff nei suoi Grundlagen: « Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, die « noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit warscheinlich ein sehr « werthvolles Material zur Erforschung der Natur dieses Elementes abgeben « werden. Diese Verbindungen zeigen mit den gewöhnlichen salzartigen Ver- « bindungen der Mineralchemie eine so geringe Aehnlichkeit wie auch die or- « ganischen Kohlenstoffverbindungen, ... aber ihre Erforschung verspricht « die Entdeckung neuer Gebiete ».

Chimica. — *Sui persolfuri d'idrogeno* (1). Nota di G. Bruni e A. Borgo, presentata dal Socio G. Ciamician.

I. Parte storica.

Le nostre conoscenze intorno ai composti persolforati dell'idrogeno sono ancora assai incomplete, nonostante l'interesse teorico che queste sostanze presentano, sia in sè, sia per le loro relazioni coi polisolfuri metallici. Dai non numerosi lavori che si trovano nella letteratura chimica su questo argomento, non risulta nemmeno in modo sicuro se esista un solo o più persolfuri d'idrogeno.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

Le prime esperienze risalgono a Scheele [1], il quale osservò che decomponendo un polisolfuro con acido cloridrico, si separa un olio giallo insolubile nell'acqua.

I primi dati quantitativi sulla suà composizione si debbono a Berthollet, il quale gli assegna la formola H_3S_5.

Ricerche abbastanza estese si debbono a Thenard [2] il quale versa in acido cloridrico diluito il liquido che si ottiene bollendo a lungo zolfo con latte di calce e filtrando. Egli trova sempre nelle sue analisi più di quattro atomi di zolfo per una molecola di acido solfidrico, cioè composizioni corrispondenti a formole superiori ad H_2S_5. Tuttavia egli, guidato da considerazioni aprioristiche e cioè dall'analogia col perossido d'idrogeno, persiste nell'assegnare al persolfuro d'idrogeno la formola H_2S_2, ritenendo i liquidi più ricchi in zolfo come soluzioni di zolfo libero nel vero persolfuro. Che il suo modo di operare, leggermente modificato più tardi da Liebig [3], possa facilmente condurre a questo risultato, è chiaro; il suo liquido contiene infatti anche iposolfito, il quale, per trattamento coll'acido, dà zolfo, che si scioglie nel persolfuro contemporaneamente formato. Berthelot [4] osserva infatti che per preparare persolfuro puro è necessario partire da un polisolfuro alcalino preparato assolutamente fuori dal contatto dell'aria.

Ramsay [5] il quale operò pure col metodo di Thenard, ottenne persolfuri assai ricchi in zolfo, la cui formola empirica variava fra H_2S_7 e H_2S_{10}. Egli tentò di distillare il prodotto, ma osservò che ciò non è possibile nemmeno a pressione assai ridotta.

Una serie di ricerche si deve quindi a P. Sabatier [6]. Nella prima egli determinò il calore di scomposizione che trovò positivo: da esso si deduce che il persolfuro d'idrogeno è una sostanza endotermica. Nella seconda egli dice di aver potuto distillare il persolfuro a pressione ridotta da 40 a 100 millimetri di mercurio. In queste condizioni il persolfuro bollirebbe fra 60° e 85° e il liquido distillato avrebbe la composizione H_4S_5. L'autore inclina però verso l'opinione di Thenard, ed ammette cioè l'esistenza di un persolfuro H_2S_2 contenente ancora disciolto zolfo libero. Nella terza Memoria studia le reazioni e le condizioni di scomposizione.

L'ultimo lavoro e nel tempo stesso il più esteso che si occupò del persolfuro di idrogeno fu eseguito da H. Rebs [7]. Questo autore decomponeva polisolfuri di sodio, di potassio e di bario preparati assai accuratamente

(1) Von der Luft und dem Feuer, 153 (1777).
(2) Ann. chim. phys., *48*, 79 (1831).
(3) Ann. Pharm., *2*, 27 (1832); *18*, 170 (1836)
(4) Ann. chim. phys. [3], 49, 450 (1857).
(5) Journ. chem. Soc. [2], *12*, 857 (1874).
(6) Compt. rend. *91*, 53 (1880); *100*, 1346, 1585 (1885).
(7) Lieb. Ann., *246*, 356 (1888).

evitando il contatto dell'aria ed aggiungendo ai solfuri neutri quantità calcolate di zolfo, in modo da avere successivamente il bi-, il tri-, il tetra- ed il penta-solfuro. Da qualunque di questi polisolfuri egli partisse, otteneva sempre un persolfuro d'idrogeno la cui composizione oscillava in limiti abbastanza ristretti intorno alla formola H_2S_5. Egli concluse quindi che questo solo persolfuro fosse capace di esistere.

Se abbastanza scarsi sono i lavori riferentisi al persolfuro d'idrogeno libero, molto numerosi sono invece quelli che si riferiscono ai suoi sali. Senza pretendere di riportarli qui tutti, accenneremo solo alcuni degli ultimi: Küster ed Heberlein [1] dalla solubilità dello zolfo nelle soluzioni di solfuro sodico deducono l'esistenza di equilibrii complicati per diversi polisolfuri, fra i quali il tetrasolfuro si distingue per una maggiore stabilità. A risultati concordanti giunse più tardi Küster [2] mediante determinazioni di potenziale elettrico.

In genere sia per i polisolfuri alcalini, che per quelli alcalino terrosi, che per quelli di ammonio sembra che possano esistere tutti i diversi termini della serie R_2S_2, R_2S_3, ecc., come individui chimici distinti. Pel sodio e pel potassio sembra che il limite massimo di solforazione sia R_2S_5. Che per i metalli alcalini a peso atomico superiore si possano avere polisolfuri più ricchi in zolfo è dimostrato da un importante lavoro di W. Biltz e Wilke-Dörfurt [3] i quali mediante l'esame delle curve di congelamento delle miscele di zolfo coi solfuri di rubidio e di cesio poterono provare in modo sicuro l'esistenza dei polisolfuri Rb_2S_2, Rb_2S_3, Rb_2S_4, Rb_2S_5 e Rb_2S_6 e corrispondentemente pel cesio. Come assai giustamente osservano ciò non prova ancora che in altre condizioni non possano esistere composti anche più solforati. Per l'ammonio sembra infatti che tali composti possano esistere; sulla loro composizione si hanno però dati poco concordanti. Fritzsche [4] descrive il prodotto $(NH_4)_2S_7$, al quale Sabatier [5] attribuisce la formola $(NH_4)_2S_8$.

Più recentemente Bloxam [6] avrebbe ottenuto l'enneasolfuro $(NH_4)_2S_9$ [7].

Per analogia coi polijoduri, analogia che venne rilevata da parecchi autori, appare infatti verosimile che il massimo grado di solforazione che si possa aspettare sia R_2S_9.

(1) Zeitschr. anorg. Chem., *43*, 53 (1905).
(2) Zeitschr. anorg. Chem., *44*, 431 (1905),
(3) Zeitschr. anorg. Chem. *48*, 297 (1906).
(4) Journ. prakt. Chem. *24*, 460 (1841).
(5) Compt. rend. *91*, 52 (1880).
(6) Journ. chem. Soc., *67*, 306 (1895).
(7) È strano che nella Chimie minérale del Moissan (vol. III, pp. 222-223) dove pure è citata la memoria del Bloxam non sia accennato questo interessante composto.

Accenneremo infine che Le Blanc [1] ha trovato che lo zolfo si scioglie catodicamente dando l'anione bivalente S_5''.

Un particolare interesse presentano i polisolfuri di basi organiche, di cui però pochissimi sono conosciuti. Il primo lavoro su questo argomento si deve ad A. W. Hofmann [2]. Egli, facendo agire una soluzione alcoolica di polisolfuro ammonico su una pure alcoolica di stricnina, ottenne un corpo ben cristallizzato che egli ritenne come un polisolfuro acido o persolfidrato della formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2) . H_2S_3$. Verificò che per azione di acido solforico concentrato si ottiene un persolfuro di idrogeno che egli però non analizzò, ma a cui attribuì in base alla suddetta analisi del composto di stricnina la formola H_2S_3. E. Schmidt [3] il quale preparò lo stesso prodotto per azione dell'acido solfidrico ed ottenne pure un composto simile per la brucina, preferisce attribuire loro la formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 . 3H_2S_2$ che per la composizione centesimale differisce assai poco dalla precedente.

Hofmann [4] ritornò più tardi sull'argomento e dimostrò che contrariamente alla sua prima opinione e a quella di Schmidt al composto di stricnina è più razionale assegnare la formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 . H_2S_6$, interpretandolo come il polisolfuro neutro di un persolfuro d'idrogeno H_2S_6.

È assai singolare come questi lavori di Hofmann siano riportati inesattamente nei trattati anche recenti. Così nel Moissan (vol. I, pp. 346-347), come nella nuova edizione del Gmelin-Kraut (vol. I, pag. 426-427), si cita solo la prima delle due Memorie e si dice che Hofmann ottenne un olio della composizione H_2S_3, mentre come si disse egli non analizzò mai il persolfuro libero; nello stesso equivoco caddero parecchi degli autori succitati come Rebs e Sabatier. Nessuno poi cita la seconda Memoria in cui egli rettifica la sua prima ipotesi.

Tutti questi lavori sui polisolfuri mentre portano argomenti per far prevedere la possibilità di varii persolfuri d'idrogeno, non dicono però nulla sulla esistenza reale di tali sostanze allo stato libero.

I lavori esistenti in quest'ultimo campo sono tutti più o meno antichi, risalendo almeno ad un ventennio; essi sono quindi stati eseguiti quando la chimica inorganica non disponeva ancora dei mezzi che le fornisce ora la chimica fisica, come in prima linea i metodi per la determinazione delle grandezze molecolari. Ci è quindi sembrato interessante di riprendere in esame la questione, applicandovi principalmente i metodi chimico-fisici.

(1) Zeitschr. f. Elektrechemie *11*, 813 (1905).
(2) Bericthe *1*, 81 (1868).
(3) Lieb. Ann. *180*, 287 (1876).
(4) Berichte *10*, 1087 (1877).

II. Parte sperimentale.

1. *Preparazione, analisi e proprietà.*

Si sperimentarono i varî metodi proposti.

Facemmo anzitutto due preparazioni secondo il metodo di Rebs, sciogliendo cioè solfuro potassico puro « Kahlbaum » in alcool, aggiungendovi un eccesso di zolfo, scaldando a bagnomaria in tubo chiuso, cacciando l'alcool in corrente d'idrogeno, riprendendo con acqua e versando la soluzione filtrata in acido cloridrico diluito con due volumi d'acqua. L'olio separatosi veniva poi accuratamente seccato con cloruro di calcio fuso.

L'analisi si eseguiva pure col metodo di Rebs, che dà risultati esatti. Si scalda cioè il persolfuro in un palloncino prima pesato mantenendo una corrente d'idrogeno, si raccoglie l'idrogeno solforato in una bolla di Mohr con potassa e si ripesa il residuo di zolfo rimasto.

Preparato 1. Analizzato subito, diede:

H_2S — 15,50; S — 84,62 % (1). Composizione empirica $H_2S_{6,8}$.

Preparato 2. Lasciato a sè per un paio di giorni, analizzato quando cominciava a deporre abbondanti cristalli di zolfo:

H_2S — 10,84; S — 89,19 %. Composizione empirica $H_2S_{9,7}$

Verificammo poi che non è necessario operare dapprima in soluzione alcoolica, ma che gli stessi risultati si ottengono anche operando addirittura in soluzione acquosa, sia in tubo chiuso, sia in un pallone in corrente d'idrogeno. Nelle preparazioni seguenti si usarono quantità pesate di zolfo. I prodotti si analizzarono appena essicati, prima che avessero cominciato a deporre zolfo.

Preparato 3. Da 1 mol. K_2S + 2 atomi S:

H_2S — 17,05; S — 83,17 %. Composizione empirica $H_2S_{6,2}$.

Preparato 4. Da 1 mol. K_2S + 4 at. S:

H_2S — 18,97; S — 81,22 %. Composizione empirica $H_2S_{5,5}$.

Preparato 5. Proporzioni come sopra:

H_2S — 15,98; S — 84,16 %. Composizione empirica $H_2S_{6,6}$.

Preparato 6. Da 1 mol. K_2S + 5 at. S:

H_2S — 16,49; S — 84,08 %. Composizione empirica $H_2S_{6,4}$.

(1) S'intende qui come sempre lo zolfo in più dell'atomo dell'acido solfidrico.

Preparato 7. Da 1 mol. $K_2S + 9$ at. S:

H_2S — 17,42; S — 82,64 %. Composizione empirica $H_2S_{6,04}$.

Si fecero poi alcune altre preparazioni adoperando, invece di solfuro potassico, solfuro di calcio puro di Kahlbaum.

Preparato 8. Da 1 mol. $CaS + 2$ at. S:

H_2S — 15,12; S — 84,83 %. Composizione empirica $H_2S_{6,3}$.

Preparato 9. Da 1 mol. $CaS + 9$ at. S:

H_2S — 17,89; S — 82,30 %. Composizione empirica $H_2S_{5,3}$.

Cercammo poscia di preparare liquidi più ricchi che fosse possibile in zolfo, sia sciogliendo zolfo cristallino in preparati gia analizzati, sia lasciandoli a sè per tempo lungo finchè depositassero abbondantemente zolfo, decantando ed analizzando il liquido limpido.

Preparato 10. Dal preparato 9 per aggiunta di zolfo:

H_2S — 11,59; S — 88,73 %. Composizione empirica $H_2S_{9,4}$.

Preparato 11. Da persolfuro preparato col metodo di Rebs lasciato a sè per due settimane. Aveva depositato molto zolfo:

H_2S — 8,28; S — 91,97 %. Composizione empirica $H_2S_{12,8}$.

Preparato 12. Ottenuto come sopra:

H_2S — 6,49; S — 93,74 %. Composizione empirica $H_2S_{16,4}$.

Questo è, a quanto risulta, il persolfuro più ricco in zolfo preparato finora. Ramsay e Sabatier (loc. cit.) erano arrivati fino a H_2S_{10}.

Come risulta dalle esperienze ora riportate, noi possiamo confermare l'osservazione di Rebs che la quantità di zolfo aggiunta al solfuro alcalino, ossia la composizione del polisolfuro alcalino da cui si parte, non ha influenza sulla composizione del persolfuro d'idrogeno che si ottiene. Noi anzi non abbiamo mai potuto ottenere persolfuri così poveri in zolfo come quelli avuti da Rebs, nè di composizione così costante, non avendo mai potuto scendere al disotto di $H_2S_{5,5}$.

Quanto alla massima parte delle proprietà fisiche e chimiche possiamo confermare i dati degli autori precedenti. I persolfuri d'idrogeno sono liquidi limpidi, pesanti, più o meno colorati in giallo-chiaro, solubili in molti solventi organici anidri (benzolo, toluolo, cloroformio, solfuro di carbonio, ecc.).

Noi abbiamo tentato di averli allo stato solido cristallino per vedere se era possibile avere per questa via composti di composizione ben definita. Sottoponemmo a questo scopo persolfuri di diversa composizione sia puri, sia in soluzione concentrata nel toluolo a raffreddamento intenso mediante mi-

scuglio di anidride carbonica solida ed acetone (— 82°), ma senza risultato. Dai liquidi puri non ottenemmo che masse assai viscose, ma sempre plastiche ed amorfe ed anche dopo molto tempo non si aveva nessuna traccia di formazione di cristalli.

Fallito questo metodo di purificazione tentammo di ricorrere alla distillazione nel vuoto già usata da Sabatier (loc. cit.). Dobbiamo però dire che anche operando con persolfuro perfettamente disseccato, con ogni cura, e quantunque noi operassimo a pressioni da 2 a 3 mm., molto più basse cioè di quelle usate da Sabatier, noi non siamo riusciti ad avere una distillazione. Appena si fa il vuoto il liquido comincia subito a perdere abbondantemente idrogeno solforato e questa perdita continua sempre con forti sussulti senza che si abbia una vera e propria distillazione. I nostri risultati concordano in ciò con quelli di Ramsay (loc. cit.). Nel palloncino rimangono liquidi saturi di zolfo ed assai solforati, come i due seguenti:

Preparato 13:

H_2S — 11,04; S — 89,07 %. Composizione empirica $H_2S_{9,6}$.

Preparato 14:

H_2S — 8,26; S — 91,78 %. Composizione empirica $H_2S_{12,8}$.

2. Comportamento rispetto all'idrogeno solforato.

Noi abbiamo voluto vedere se per assorbimento di idrogeno solforato si potessero avere preparati più poveri in zolfo.

Preparato 15. A tale scopo abbiamo tenuto un persolfuro della composizione $H_2S_{6,4}$ (preparato 6) per due ore a 0° in corrente di idrogeno solforato secco, facendo in modo che la corrente di gas lambisse la superficie del liquido. Non solo non siamo riusciti nel nostro intento, ma la corrente di gas ha favorito la eliminazione di idrogeno solforato dal liquido, ottenendosi un preparato ricchissimo in zolfo. L'analisi diede infatti i seguenti risultati:

H_2S — 10,24; S — 89,93 %. Composizione empirica $H_2S_{10,2}$.

Pensammo allora di mescolare il persolfuro coll' idrogeno solforato liquido. A tale scopo, in un tubo a pareti robuste contenente persolfuro liquido, raffreddato mediante anidride carbonica e acetone, facemmo condensare idrogeno solforato. Osservammo tosto che il persolfuro non si scioglieva sensibilmente. Siccome tal fatto poteva attribuirsi alla grande viscosità che il persolfuro presenta a temperatura così bassa, chiudemmo il tubo alla lampada e lo portammo alla temperatura ambiente (1). Con nostra sorpresa osservammo

(1) Si era in estate e questa temperatura poteva variare dai 25 ai 30 gradi.

che nonostante ripetuta agitazione si avevano sempre due strati ben distinti. Ripetemmo più volte l'operazione sempre con lo stesso risultato.

È dunque stabilito che l'idrogeno solforato liquido e il persolfuro d'idrogeno non sono miscibili. Il fatto è assai strano ed è, crediamo noi, il primo caso di due composti così strettamente analoghi che non si mescolino in tutti i rapporti.

Volemmo sperimentare se si abbia almeno una solubilità limitata. Dopo di aver raffreddato nuovamente a — 80° uno dei tubi, lo aprimmo e decantato lo strato superiore lasciammo lentamente evaporare l'idrogeno solforato. 8 centimetri cubici di liquido lasciarono un residuo di grammi 0,55 di persolfuro, che analizzato approssimativamente diede numeri corrispondenti alla formula H_2S_5.

3. *Determinazione dei pesi molecolari.*

Poichè è evidente che i preparati sopra ottenuti sono costituiti in genere da soluzioni di zolfo in eccesso in persolfuri di composizione ancora ignota, restava ancora a risolvere la parte sostanziale del problema che ci eravamo posti, e cioè quali di questi persolfuri esistano come individui chimici ben definiti. Non essendo riusciti a separare tali composti nè per cristallizzazione nè per distillazione, non restava che ricorrere al metodo crioscopico per determinare quali molecole rimangano non scisse in soluzione.

Ecco come il metodo crioscopico può condurre a tale risultato: Si usi un solvente in cui lo zolfo si sciolga dando esattamente molecole S_8 e vi sciolga un persolfuro di composizione empirica H_2S_x. Questo si scinderà in generale nella vera molecola del persolfuro, sia H_2S_y, più $(x - y)S$ che resterà in soluzione allo stato di zolfo ottoatomico. Si avrà così per l'abbassamento di congelamento un coefficiente $i = 1 + \frac{x - y}{8}$. Sarà dunque facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in soluzione esistessero le molecole H_2S_5, H_2S_6 od H_2S_7 o un miscuglio di queste. Resterà solo ad esaminare se la sensibilità del metodo sia sufficiente per decidere fra le varie formole.

Come solvente fu usato il bromoformio, che si presta benissimo sotto ogni rapporto. Esso scioglie infatti bene sia il persolfuro, sia lo zolfo, gela a temperatura assai comoda (+ 8°), dà soprafusioni piccole, è facile ad aversi puro ed anidro ed ha una costante di abbassamento assai alta (K = 144), come fu determinato da Ampola e Manuelli (1), cosicchè permette determinazioni assai esatte.

Determinammo prima in esso la grandezza molecolare dello zolfo e tro-

(1) Gazz. Chim. *25*, II, 76 (1896).

vammo che si hanno con sufficiente esattezza numeri corrispondenti alla formola S_8 (1).

Eseguimmo quindi accurate esperienze colla maggior parte dei preparati sopra descritti. I risultati sono espressi nella tabella seguente:

Preparato	Composiz. empirica	Peso mol. trovato	Peso molecolare calcolato per $H_2S_5+S_x$	per $H_2S_6+S_y$	per $H_2S_7+S_z$	*Osservazioni*
4	$H_2S_{5,5}$	184	168	—	—	per $H_2S_5+H_2S_6$; calc. 178
9	$H_2S_{5,8}$	197	168	—	—	per $H_2S_5+4H_2S_6$ » 188
7	$H_2S_{6,04}$	192	172	194,4	—	—
5	$H_2S_{6,6}$	194	178	198	—	—
1	$H_2S_{6,8}$	212	178	199	—	per $H_2S_6+4H_2S_7$ » 213
8	$H_2S_{6,8}$	207	179	200	—	» » » »
10	$H_2S_{9,4}$	230	196	213	233	—
13	$H_2S_{9,6}$	238	197	213	234	—
2	$H_2S_{9,7}$	223	197	214	233	—
11	$H_2S_{12,8}$	245	209	223	239	—
14	$H_2S_{12,8}$	248	209	223	239	—
12	$H_2S_{16,4}$	276	218	229	243	per $H_2S_9+S_{7,4}$; calc. 274. Soluzione leggermente torbida.

Come si vede, le nostre esperienze conducono alla conclusione che in soluzione possono esistere, secondo la composizione del liquido da cui si parte, differenti molecole e così H_2S_5, H_2S_6 ed H_2S_7. Nei persolfuri più ricchi in zolfo sembra anzi che si possa avere la molecola H_2S_9 (prep. 12); diamo questo risultato con qualche riserva perchè la soluzione relativa si era, per quanto leggermente, intorbidata, mentre tutte le altre erano rimaste perfettamente limpide.

Naturalmente non sarebbe possibile in base a queste esperienze dedurre se. ad es., si abbiano molecole H_2S_6 o miscele in proporzioni uguali di H_2S_5 ed H_2S_7. Siccome però esperienze succitate di molti autori e sopratutto quelle di Biltz dimostrano in modo sicuro che esistono effettivamente tutti i varii polisolfuri corrispondenti ai varii persolfuri d'idrogeno, così è più naturale ammettere l'esistenza come molecole intere dei varii termini succitati. Certo è ad ogni modo che si può escludere che avvengano scissioni in persolfuri inferiori ad H_2S_5.

(1) Per non eccedere nello spazio omettiamo i dettagli di queste e delle successive determinazioni crioscopiche dando solo i risultati. Questi dettagli come quelli delle analisi verranno poi pubblicati diffusamente nella Gazzetta Chimica.

Rimane a vedere, come si disse sopra, se il metodo sia abbastanza sensibile, ossia se la scelta fra le diverse formole dipenda da differenze nei punti di congelamento che non cadono nei limiti degli errori d'osservazione.

Diamo qui sotto un esempio per dimostrare che questo pericolo è assolutamente escluso:

Abbassamento osservato	Abbassamento crioscopico calcolato per $H_2S_7+S_x$	$H_2S_6+S_y$	$H_2S_5+S_z$
2°,11	2°,15	2°,36	2°,55

Si vede che le differenze fra gli abbassamenti richiesti dalle varie formole sono rispettivamente di 2 e rispettivamente di 4 decimi di grado, errori che sono assolutamente esclusi, poichè con un solvente come il bromoformio, tali errori non possono superare i 2 o 3 centesimi di grado.

4. *Polisolfuri di basi organiche.*

Accenneremo brevemente ad alcune delle esperienze fatte su questo argomento. Abbiamo anzitutto preparato per altra via il persolfuro di stricnina di Hofmann (v. sopra), e cioè mescolando soluzioni benzoliche di persolfuro d'idrogeno di composizione H_2S_6 con soluzione alcoolica di stricnina. Abbiamo ottenuto i cristalli giallo-aranciati aventi le stesse proprietà indicate da Hofmann. Analizzati, ottenemmo pure risultati corrispondenti alla formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2S_6$.

Verificammo che in opportune condizioni, e sopratutto raffreddando bene, altre basi organiche danno composti analoghi. Così isolammo allo stato di sufficiente purezza ed analizzammo il persolfuro di benzilammina che ha pure la composizione $(C_7H_7N)_2H_2S_6$. Torneremo in breve su questo argomento.

Osservammo pure che facendo condensare ammoniaca liquida sul persolfuro d'idrogeno si hanno dei bei cristalli rosso-aranciati di persolfuro ammonico, cristalli che ci riserviamo di studiare ulteriormente.

Diremo infine che abbiamo in corso ricerche sulla costituzione dei persolfuri alcalini, nelle quali applichiamo il metodo già usato con tanto successo da Stromholm (1) ed Abegg e Hamburger (2) nello studio dei polijoduri e cioè la determinazione del rapporto secondo cui si ripartisce lo zolfo fra le soluzioni acquose o metil-alcooliche sature dei polisolfuri stessi ed il solfuro di carbonio.

(1) Jour. prakt. Chem. *66*, 423, 517 (1902); *67*, 345 (1903).
(2) Zeitschr. Anorg. Chem., *50*, 403 (1906).

Chimica. — *Sulla solanina estratta dai fiori del Solanum tuberosum* Linn. (1). Nota di Amedeo Colombano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Per quanto in molti Trattati, nei quali è descritta la solanina ed il suo metodo di estrazione sia accennato che essa è contenuta in tutte le parti del *S. tuberosum*, tuttavia che io sappia non era mai stata estratta dai fiori, o per lo meno, il prodotto dei fiori non fu mai analizzato e studiato.

Allo scopo di avere la solanina da una parte che fosse più estremamente opposta ai germi dei tuteri, dai quali sempre si è estratta, ho voluto ricorrere ai fiori del *tuberosum* ed ho trovato che essi contengono una percentuale molto grande di alcaloide (dal 6 al 7 ‰), alcaloide però che presenta tutti i caratteri fisici, chimici ed analitici di quello estratto dai germi.

Accennerò di passaggio che questa percentuale è ancora maggiore nelle bacche anche verdi (2) dalle quali, in un saggio fatto, ne ho potuto separare circa il 10 ‰ (come colle bacche del *sodomaeum*), confermando in questo modo anche la credenza volgare della grande tossicità dei frutti delle patate.

L'estrazione della solanina dai fiori venne fatta con lo stesso processo descritto per i germi e nelle stesse condizioni e metodo purificata.

Si ottenne in questo modo facilmente pura in bellissimi cristallini lucenti, incolori, perfettamente uguali a quelli ottenuti dai germi, più minuti però e delicati di quelli avuti dal *sodomaeum*.

Seccata, nel solito tubo Mitscherlich, a 105° in corrente d'aria secca, all'analisi dà:

I. Sost. gr. 0,2335 : CO_2 gr. 0,5252 ; H_2O gr. 0,1760.
II. Sost. gr. 0,4834 : N. CC. 10,3 , T. 24°,1 ; H. 758,4.
III. Sost. gr. 0,4101 : N. CC. 7,8 , T. 23°,5 ; H. 762,4.

	Trovato °/₀			
C	61,32	—	—	
H	8,37	—	—	
N	—	2,38	2,16	(media 2,27)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della Università di Cagliari. diretto dal prof. L. Francesconi.

(2) Non ho potuto, per mancanza di materiale, fare l'estrazione da bacche gialle, ben mature, come per il *sodomaeum*.

per cui si calcola $C_{32}H_{51}NO_{11}$ la quale richiede:

C	61,38
H	8,23
N	2,23
O	28,16
	100,00

Questa solanina, che come si vede, corrisponde nella formula a quella date per la solanina estratta dai germi, rispetto al calore presenta gli stessi caratteri di quest'ultima, raggiungendone lo stesso punto di fusione e di decomposizione, non mai quello però dato dal *sodomaeum* quantunque i prodotti, macro e microscopicamente, presentino uguali caratteri di purezza.

A media fiamma: a 225° ingiallisce leggermente; a 254° si nota qualche gocciolina di liquido, mentre tutta la massa va raggrumandosi; a 258° comincia la decomposizione che è completa a 260°-263°. Si nota sempre durante il riscaldamento di questa solanina, che quando il bagno raggiunge i 250°-254° la sostanza assume, raggrumandosi, un aspetto gommoso giallo-rossastro, come di caramella, carattere che non si nota con la solanina (a uguale stato di purezza) del *sodomaeum* che assume invece un color bruno-nerastro (1).

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più generali degli alcaloidi la solanina estratta dai fiori del *tuberosum* presenta caratteri quasi del tutto analoghi a quelli della solanina dei germi delle patate e delle bacche del *sodomaeum*.

La scarsa quantità di prodotto puro, mi ha impedito di poter determinare il potere rotatorio ed il peso molecolare di questa solanina.

Solanina del tuberosum del commercio (Schuschardt).

Un campione di questa solanina che si trovava in laboratorio, venne purificata nelle stesse condizioni e modi descritti precedentemente: dopo due passaggi attraverso le soluzioni diluite di H_2SO_4 e di HCl e dopo ripetute cristallizzazioni si ottenne in una massa bianca omogenea, costituita da minuti cristallini aghiformi del tutto uguali a quelli della solanina ottenuta dai germi e dai fiori e precedentemente descritta.

Anche questa rispetto al calore presenta quasi del tutto i caratteri già notati per le altre: a 230° leggermente ingiallisce e continua così sino a 260° che incomincia a decomporsi più rapidamente mentre si hanno delle goccioline di liquido; a 262°-265° la decomposizione è completa.

(1) Vedi Riv. Chim. farm. XXII, vol. 2°, fasc. 19.

Seccata a 105° in corrente d'aria secca, all'analisi diede:

I. Sost. gr. 0,2060 : CO_2 gr. 0,4633 ; H_2O gr. 0,1545.

II. Sost. gr. 0,4089 : N . CC. 8,09 ; T. 23° ; H = 763,5.

	Trovato °/₀	
C	61,26	—
H	8,33	—
N	—	2,24

per cui si calcola la formula $C_{32}H_{51}NO_{11}$, analoga a quella ottenuta colla solanina da me estratta con metodo diverso, tanto dai germi, che dai fiori del *S. tuberosum*.

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più comuni degli alcaloidi questa solanina si comporta quasi analogamente alle altre.

Per il confronto, insieme con i dati analitici e con le formule grezze proposte per le tre diverse solanine da me descritte, riporto nella tabella seguente i dati analitici e le formule più recentemente proposte tanto per la solanina ottenuta dai germi delle patate, quanto per quella ottenuta dalle bacche del *sodomaeum*.

Solanina del tuberosum.

	Gmelin (dai germi)	Zwenger e Kind (germi)	Firbas (germi)	Cazeneuve e Breteau (germi)	Hilger e Merkens (germi)	Colombano		
						germi	fiori	C. del commercio
	(1)	(2)	(2)			(2) (2)		
C. . .	61,98	60,01	61,08	60,30	61,65	61,39-61,32	61,32	61,26
H. . .	8,67	8,4	8,90	8,67	9,76	8,33- 8,16	8,37	8,33
N. . .	0,5-2,00	1,36	1,34-1,56	2,56	1,59	2,28- 2,14	2,27	2,24
Form.	$C_{44}H_{71}O_{16}$	$C_{43}H_{71}O_{16}N$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$ $C_{53}H_{93}NO_{12}{}^{-1}/_{2}H_2O$	$C_{28}H_4\ NO_{10}$	$C_{22}H_{97}NO_{18}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$

Solanina del sodomaeum.

	Oddo e Colombano	Romeo
	(3)	(3)
C. . .	60,99	60,48-60,73
H. . .	8,51	8,27- 8,38
N. . .	2,58	1,89- 1,90
Form.	$C_{27}H_{47}NO_9$	$C_{36}H_{57}NO_{13}$ $C_{36}H_{59}NO_{13}$

(1) Media di cinque analisi. L'A. attribuisce l'azoto, trovato in due analisi, dovuto ad impurezza.

(2) Media di più analisi.

(3) Media di più analisi.

Come si vede troppe differenze esistono nei dati analitici trovati dai diversi chimici che hanno studiato questa sostanza, e per quanto quelli da me trovati per la solanina del *tuberosum* — estratta e purificata sempre in eguali condizioni ed ottenuta da organi diversi d'una stessa pianta — siano concordanti fra di loro e con quelli di un campione del commercio, tuttavia non si può dare nè accettare la formula proposta come definitiva fino a tanto che i prodotti di decomposizione non saranno ben noti, il che richiede, fra l'altro, quantità di materiale non troppo facile ad aversi.

Se però, per il momento, non può fissarsi con certezza la formula bruta della solanina, per alcuni caratteri differenziali che, tanto essa stessa che un suo prodotto di decomposizione presenta, può invece dirsi che quella del *S. tuberosum* è diversa da quella del *sodomaeum*, il che meglio si vedrà dalle esperienze che seguono.

*Azione dell'*HCl *alla temperatura ordinaria sulla solanina del sodomaeum.*

Gr. 1 di solanina purissima viene sciolta in 50 cc. di acido cloridrico al 2 %. Si ottiene subito una soluzione limpidissima che lasciata in una bevutina (T. 18°) dopo poco più di un'ora lascia depositare dei piccoli cristallini lucenti, che aumentano continuamente, tanto che dopo qualche ora, si trova tutta la bevutina internamente rivestita da una massa di ciuffetti nettamente cristallini.

Raccolta questa massa su filtro, viene asciugata su carta bibula e quindi seccata sino a peso costante in essiccatore su acido solforico. Il prodotto così ottenuto pesa gr. 0,85: tuttavia il liquido filtrato, col riposo di più giorni, lascia ancora depositare dei minuti cristallini.

Saggiato il liquido col reattivo di Fehling — dopo separato, alcalizzando, il piccolo eccesso di base — non lo riduce neppure facendolo bollire, dopo averlo acidificato, onde provocare l'inversione di un possibile diglucosio.

Non avviene dunque una idrolisi del glucoside con formazione del sale di un suo prodotto di decomposizione (solanidina), ma invece la formazione del sale della solanina stessa, il che d'altra parte viene confermato dall'analisi, dai diversi caratteri fisici e dall'aver riottenuto il prodotto di partenza inalterato.

Analisi.

Determinazione di cloro. — La piccola quantità di sostanza di cui disponevo mi costrinse a determinare il cloro in un modo diverso dai soliti: scioglievo il sale in acqua distillata ed alla soluzione limpida aggiungevo un piccolo eccesso di NaOH, al momento preparato da sodio metallico puro.

Si formava tosto un precipitato bianco abbondante che riscaldavo alquanto e filtravo alla pompa, mentre nel liquido filtrato determinavo il cloro volu-

metricamente col metodo di Volhard pesando, per controllo, il cloruro d'argento ottenuto.

Dalla base intanto separata e che presentava tutti i caratteri fisici e chimici della solanina di partenza, facilmente si poteva riottenere lo stesso cloridrato che, seccato fino a peso costante, in egual modo veniva analizzato.

Così operando con una stessa quantità di sostanza si poterono fare due determinazioni di cloro e decomponendo in seguito a caldo con HCl la base riottenuta, avere uno dei suoi prodotti di decomposizione, la solanidina, che certamente preparata da solanina purissima, per due volte passata allo stato di sale, doveva ritenersi esente di altre basi.

All'analisi questo derivato di solanina fornì:

I. Sost. gr. 0,6630; AgCl gr. 0,0903.

II. Sost. gr. 0,4770; AgCl gr. 0,0733 (col metodo Volhard Ag gr. 0,0182).

	Trovato %		
	I	II	
Cl	3,69	3,77 — 3,81	(media 3,75).

Come si vede, la percentuale di cloro di questo sale di solanina è minore di quello trovato ed altrove descritto da me e da Oddo (5,93 %) [1] e che era stato ottenuto per precipitazione, con etere assoluto, dalla sua soluzione alcoolica. Questo cloridrato corrispondeva abbastanza colle formule proposte $C_{27}H_{47}NO_9 . HCl$ e $C_{27}H_{47}NO_9 . HCl . \frac{1}{2} H_2O$ [2] mentre questo nuovo cloridrato, che come vedremo subito, presenta caratteri fisici e chimici affatto differenti, corrisponderebbe al monocloridrato di un multiplo di esse $C_{54}H_{94}N_2O_{18} . HCl$ e $C_{54}H_{94}N_2O_{18} . HCl \frac{1}{2} H_2O$ per cui si calcola % Cl. 3,24 e 3,32.

Non sta a me, essendosi il prof. Oddo, per comuni accordi presi, riservato lo studio della solanina del *sodomaeum*, entrare nel merito dell'argomento e riportare su questi fatti ulteriori considerazioni; accennerò solo ad una proprietà di questo cloridrato che potrebbe forse spiegarsi ammettendo per la solanina del *sodomaeum* il multiplo della formula da noi allora data.

La soluzione acquosa di esso ha reazione leggermente alcalina, e questa reazione ha pure dopo varii giorni, quando il cloridrato si decompone dando la base libera. Ora ammettendo, data la quantità di cloro che contiene, che fosse un monocloridrato dalla formula doppia citata, con due atomi cioè di azoto, potrebbe spiegarsi questo fatto, che in soluzione di acido cloridrico al 2 % si neutralizzi un atomo di esso formando così il monocloridrato, mentre l'altro atomo di azoto libero impartisca il carattere basico di questo sale. Col processo invece dell'alcool ed etere citato e quindi in condizioni di acidità maggiore per HCl, si avrebbe il bicloridrato che sarebbe appunto

(1) Gazz. chim. (1905), XXXV, I, pag. 36.

(2) Rend. Acc. Lincei e Gazz. chim., l. c.

il sale da noi precedentemente descritto corrispondente alla formula $C_{54}H_{94}N_2O_{18}(HCl)_2$ che richiede % Cl 6,45.

Riscaldato in tubicino, questo cloridrato, che si presenta in bei ciuffi nettamente cristallini, fonde a 208°-210° anche dopo seccato su acido solforico. Si scioglie non troppo facilmente in acqua (circa l'1,5 %) e la soluzione che ha reazione leggermente alcalina, dopo qualche giorno di riposo anche a temperatura ordinaria si decompone dando la solanina inalterata.

Trattata con cloruro di platino, questa soluzione dà subito un abbondante precipitato giallognolo, che raccolto e seccato fonde a 160°-65°; con cloruro d'oro, un precipitato giallo chiaro gelatinoso che fonde decomponendosi a 135° e con cloruro mercurico un precipitato bianco gelatinoso.

Trattato invece con soluzione di KOH dà subito un precipitato bianco che raccolto, lavato bene e cristallizzato dall'alcool, presenta tutti i caratteri di fusione e decomposizione della solanina di partenza.

Analogamente alla solanina da cui deriva, questo cloridrato è dotato di potere rotatorio sinistrogiro: una soluzione di gr. 0,2112 in 50 cc. di alcool diede, in tubo di 200 mm. a t. 21°, una deviazione media, ai raggi del sodio, di — 0,31.

Aggiungerò che questo sale si ottiene facilmente tanto con solanina purissima che cristallizzata anche solo una volta.

*Azione dell'*HCl *alla temperatura ordinaria sulla solanina del tuberosum.*

Nello stesso modo che con la solanina del *sodomaeum* si fece il saggio con la solanina ottenuta dai fiori e dai germi del *tuberosum* e col campione del commercio. Tutte e tre queste solanine, appena trattate con eguali quantità di soluzione al 2 % di HCl, si sciolgono completamente, dando una soluzione limpida che non dà alcun precipitato cristallino od amorfo, neppure dopo oltre un mese di riposo. Separata allora con soluzione di idrato sodico la base, il liquido saggiato, non riduce il reattivo di Fehling e la stessa base cristallizzata dall'alcool mostra tutti i caratteri della solanina.

Questo saggio ripetuto diverse volte mi diede sempre lo stesso esito negativo mostrandomi anche come sia erronea la credenza che fino ad oggi si aveva, della facile decomponibilità di questo glucoside anche per azione degli acidi a freddo, mentre invece, come si vedrà in seguito, è tanto rapida a caldo.

Scissione idrolitica della solanina del sodomaeum e del tuberosum.

La frazione di solanina del *sodomaeum*, riottenuta per decomposizione del cloridrato e che presentava tutti i caratteri di purezza, la sciolsi in soluzione al 2 % di acido cloridrico e la feci bollire a ricadere.

Dopo otto o dieci minuti cominciò a depositarsi sulle pareti del pallone un precipitato bianco voluminoso che aumentò prolungando il riscaldamento, mentre il liquido, saggiato, riduce prontamente il reattivo di Fehling.

Raccolto allora il residuo su filtro lo decomposi e purificai, come è descritto nella prima Memoria già citata, ed ottenni così una solanidina che presenta gli stessi caratteri allora descritti, rispetto ai solventi ed al calore.

Essa infatti difficilmente cristallizza dall'etere e mai in lunghi e setacei cristalli come la solanina del *tuberosum*, ed anche dopo molte e ripetute cristallizioni il suo punto di fusione si mantiene a 190°-192° e dopo raffreddamento fonde allo stesso grado.

Uguale risultato ebbi estraendo la solanidina direttamente dalle bacche secche e macinate di *S. sodomaeum*, facendole bollire con soluzioni diluite di acido cloridrico e quindi decomponendo il cloridrato formatosi e purificando la base ottenuta in egual modo con etere ed alcool. Si ottenne anche con questo nuovo metodo la stessa solanidina che fondeva a 190°-92°, e che difficilmente si scioglieva in etere ecc. ecc.

Prodotto diverso si ha invece colla solanina estratta tanto dai germi che dai fiori del *tuberosum* e con quella del commercio.

Trattate infatti nello stesso modo tutte e tre (le stesse frazioni, separate dalla soluzione in acido cloridrico a freddo) dànno un cloridrato dal quale facilmente si separa la solanidina che fin dalla prima cristallizzazione dall'etere si depone in lunghi e bellissimi cristalli setacei aghiformi che fondono, dopo essere stata nello stesso modo dell'altra purificata, a 210°-215° come campioni diversi di solanidina del commercio (di Kalhbaum, Merck e Schuchardt) ugualmente provenienti dai germi delle patate.

Io ho in corso lo studio comparativo completo di queste diverse solanidine e nutro fiducia che presto potrò darne i risultati non privi di interesse.

Dirò solo per il momento che tanto la solanidina del *sodomaeum* che quella del *tuberosum* hanno potere rotatorio sinistrogiro.

Concludendo accennerò ad alcuni tentativi riusciti infruttuosi e fatti per ottenere composti con l'idrossilamina, la semicarbazide e la fenilidrazina della solanina dei germi delle patate, la mancanza di prodotto sufficiente impedendomi di farla per le altre.

Azione dell'idrossilamina. — Gr. 1,5 di solanina si sciolgono in una soluzione idroalcoolica a caldo: separatamente, in una piccola quantità di acqua ed alcool, si sciolgono un grammo di cloridrato di idrossilamina e gr. 1 e mezzo di carbonato sodico secco.

Fatto il miscuglio e riscaldato a b. m. per altre tre ore, la soluzione si mantiene limpida a caldo anche per aggiunta di un altro gr. d'idrossilamina e Na_2Co_3 e col raffreddamento lascia depositare un precipitato cristallino interamente costituito da solanina inalterata.

Azione della semicabarzide. — Uguale risultato si ha sciogliendo a caldo gr. 1 di solanina in soluzione idroalcoolica (circa 400 cc.) e separatamente gr. 1 di cloridrato di semicarbazide in alcool ed acqua insieme con gr. 1,5 di acetato sodico. Riscaldato a b. m., a ricadere, per oltre dieci ore col raffreddamento la soluzione si mantiene limpida; distillato l'eccesso di alcool e neutralizzato con carbonato sodico, si ha un abbondante precipitato bianco gelatinoso di solanina inalterata corrispondente in peso quasi esattamente alla quantità impiegata.

Azione della fenilidrazina. — Sciolto gr. 1 di solanina in acido acetico, diluito con metà volume d'acqua, si aggiungono alla soluzione gr. 2 circa di fenilidrazina e si fa bollire per oltre dodici ore finchè la soluzione imbrunisce alquanto.

Col raffreddamento non si deposita niente: distillato a pressione ridotta, quasi tutto l'acido acetico si diluisce con acqua e si neutralizza con Na_2Co_3. Si forma col riposo un precipitato abbondante costituito da solanina inalterata, mentre le acque separate da questo precipitato, neutralizzate con carbonato sodico ed estratte con etere, dànno un prodotto cristallino che fonde a 125°-130°, che è acetato di fenilidrazina.

La mancanza di materiale mi ha impedito oltre che completare più rigorosamente lo studio comparativo, di poter tentare anche in altre condizioni la preparazione di questi derivati tanto interessanti e di altri che fin dal principio mi ero proposto.

Prima di chiudere mi sia concesso di esprimere una parola di vivo ringraziamento al ch.mo prof. Francesconi che mi fu cortese di tanti amichevoli aiuti durante lo svolgimento di questo lavoro.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* (1). Nota di M. Padoa e C. Chiaves, presentata dal Socio G. Ciamician.

Azione del nickel e dell'idrogeno sul carbazolo. In una Nota precedente (2) si è reso conto dei risultati conseguiti facendo agire l'idrogeno in presenza del nickel suddiviso sull'acridina; come è noto, si arriva così, in determinate condizioni, ad ottenere l'apertura di un nucleo omociclico e la formazione di una dimetilchinolina. Il fatto che, pur trattandosi di un corpo contenente un nucleo eterociclico, entrava in reazione soltanto uno degli anelli omociclici, fece prevedere che pure un altro corpo di analoga struttura, il carbazolo, avrebbe presentato analogo comportamento. Infatti le esperienze di cui ora

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti 1907, II, 921.

esponiamo i risultati hanno confermato questa previsione; e dal carbazolo potemmo ricavare un indolo che per la composizione ed i caratteri è con ogni probabilità l'α-β-dietilindolo.

Il carbazolo, come è ben noto, è un corpo assai poco volatile; e però, anche operando a temperature elevate (circa 300°, temperatura dimostratasi adatta nel caso dell'acridina) col metodo solito, ben poca sostanza veniva trascinata dalla corrente d'idrogeno nel tubo contenente il nickel. Tuttavia anche così operando potemmo osservare che il carbazolo subiva una trasformazione; ma per esaminare i prodotti occorreva ottenerne in maggiore quantità, ed a tal fine pensammo di riscaldare il carbazolo in ambiente chiuso pieno d'idrogeno compresso ed in presenza di nickel ridotto. Mancandoci i mezzi per realizzare la disposizione indicata a tal uopo da Ipatiew (1), pensammo di ricorrere a un piccolo autoclave, di quelli comunemente usati nei laboratorî, che poteva resistere fino a 75 atmosfere. Nel recipiente si introduceva una capsula piena di carbazolo; al disopra di questa, appoggiata ad un piccolo trepiede di vetro, si poneva una capsula con qualche grammo di nickel ridotto; in seguito, dopo aver ben chiusa la caldaia, con un tubo di raccordo a vite, la si metteva in comunicazione con uno dei comuni cilindri a idrogeno compresso. In tal modo si portava la pressione d'idrogeno nell'autoclave a circa 8-10 atmosfere; con una buona guarnizione di piombo la tenuta era perfetta. Il recipiente così preparato si riscaldava a 200-220° per 12-18 ore.

Vogliamo dire anzitutto che i risultati che dà questo sistema sono in questo caso probabilmente paragonabili a quelli che si hanno in tubo aperto; e ciò è reso tanto più verosimile in quanto non si tratta di grandi pressioni (a recipiente caldo si arriva a 16-18 atmosfere. Non è da escludere che si avrebbe un comportamento differente operando a pressioni elevatissime, come ha fatto per varie sostanze Ipatiew; ciò è anche reso verisimile dalla diversità dei risultati ottenuti facendo agire a diverse pressioni il nickel sulla piperidina.

La caldaia, una volta raffreddata, veniva sfiatata, poichè conteneva ancora rilevante quantità d'idrogeno, e quindi aperta. Molta parte del carbazolo era ancora inalterata; ma si poteva subito rilevare essersi formate sostanze di carattere indolico. La separazione dei prodotti si faceva per mezzo dell'alcool, traendo partito dalla loro grande solubilità in questo solvente e dalla piccola solubilità del carbazolo; non tardammo a riconoscere anche la presenza di una sostanza basica. A fine di separarla dagli indoli la soluzione alcoolica veniva diluita con acqua e trattata con acido cloridrico, tanto da portarla a lieve reazione acida, poi sottoposta a distillazione in corrente di vapore; così venivano a passare i soli indoli; il carbazolo ancora presente

(1) Berichte, XL (1907), 1270.

non veniva trascinato che in minima quantità. Il residuo veniva filtrato per separare il carbazolo, poi concentrato: si ottenevano così minime quantità del cloridrato della base.

L'indolo distillato era solido, bianco, alterabile all'aria e alla luce; a causa della sua grande solubilità nella massima parte dei solventi non si potè purificarlo tanto da analizzarlo direttamente; soltanto dal ligroino cristallizzava discretamente a squame.

Il punto di fusione dell'indolo più puro che potemmo ottenere era di 95°.

Come per tutti gli altri indoli, essendo preferibile preparare e analizzare dei prodotti di addizione, cercammo di ottenere il picrato. Lo preparammo aggiungendo acido picrico cristallizzato all'indolo sciolto in poco alcool; il composto viene scisso dall'acqua; è assai solubile nell'alcool e ciò costituisce un inconveniente poichè non è possibile purificarlo per cristallizzazione senza perderne la più gran parte; tale picrato cristallizza in aghi di colore rosso-scuro che anneriscono verso 165° e fondono a 172-73°. Non ritenemmo conveniente, per la ragione detta, di ricorrere per l'analisi al picrato. Altri nitroderivati aromatici danno cogli indoli prodotti di addizione che talvolta si prestano meglio dei picrati alla purificazione (1). Così il nostro indolo con cloruro di picrile diede un bel composto rosso-scuro ben cristallizzato in aghi, non eccessivamente solubile in alcool, dal quale cristallizzava facilmente. Dopo parecchie cristallizzazioni fondeva costantemente a 117°; l'analisi diede i seguenti risultati:

	Calcolato per $C_{12}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Trovato
C	51,36	51,01
H	4,04	4,15
N	13,33	13,41

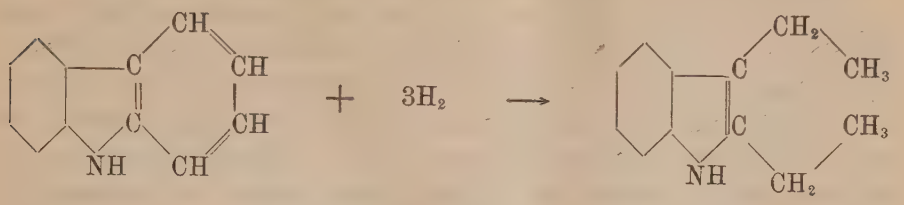
Bisogna notare che i prodotti di addizione del metilchetolo e dello scatolo con cloruro di picrile preparati da Ciusa e Agostinelli (loc. cit.) contenevano due molecole di quest'ultima sostanza per una dell'indolo (2).

Il nostro composto contiene invece quantità equimolecolari dei due componenti; infatti la sua preparazione riesce bene soltanto impiegandoli in tali proporzioni; inoltre con due molecole di cloruro di picrile si avrebbe una composizione assai differente, tale che l'analisi precedente non corrisponderebbe ad alcun indolo.

(1) Ciusa e Agostinelli, questi Rendiconti 1907, I, 409.

(2) Il dott. Ciusa sta continuando le esperienze su questi prodotti di addizione per poter dedurre qualche regola sul numero delle molecole di cloruro di picrile addizionate dai varî indoli.

Ciò posto, l'analisi, come si vede, corrisponde ad un indolo alchilato, e precisamente ad un dietilindolo che avrebbe origine nel modo seguente:



Senonchè, parecchie altre sostanze di carattere indolico avremmo potuto ottenere, le quali all'analisi del prodotto d'addizione avrebbero dato risultati numerici poco dissimili. Così si poteva pensare alla formazione di monoetilindoli, di metiletilindoli, di α-β dimetilindolo, e finalmente di tetraidrocarbazolo, la quale ultima sostanza ha, come è noto, i caratteri di un indolo. Non essendo l'α-β-dietilindolo stato ancora preparato, non potemmo procedere ad alcun confronto diretto; di qui la necessità di fare un confronto fra l'indolo da noi ottenuto e gli altri sopra nominati.

Intanto rimanevano esclusi gli α- e β-etilindoli perchè questi sono liquidi, e l'α-metil-β-etilindolo che fonde a 56°, mentre il nostro è solido e fonde a 95°.

Più facilmente poteva trattarsi dell'α-β-dimetilindolo, che fonde a 106°; senonchè questo corpo dà un picrato che fonde a 157°: e un prodotto di addizione con cloruro di picrile (da noi preparato), che fonde a 138°; mentre che per gli analoghi composti dell'indolo da noi ottenuto i punti di fusione sono rispettivamente 170-73° e 117°. Per le stesse ragioni rimane escluso il tetraidrocarbazolo; questo corpo, di quelli nominati, è quello più vicino per composizione al dietilindolo, differendone per una sola molecola d'idrogeno, e però si poteva anche pensare che il nostro prodotto non fosse altro che del tetraidrocarbazolo. A fine di procedere ad un confronto esatto, preparammo questa sostanza per riduzione del carbazolo con sodio e alcool amilico (1); essa fonde a 119°. Il picrato, che cristallizza in squame quasi nere, fonde a 133°; il composto d'addizione con cloruro di picrile, preparato da noi per la prima volta, si presenta pure in squame nerastre fondenti a 116°.

L'aspetto di ambedue questi prodotti di addizione è assai diverso da quello dei corrispondenti ottenuti dal nostro indolo. Inoltre il tetraidrocarbazolo non distilla in corrente di vapore.

Come si vede, si arriva così per esclusione a concludere che l'idrogenazione da noi ottenuta conduce ad un α-β-dietilindolo; naturalmente la certezza sulla identità di questa sostanza sarebbe raggiunta nel solo caso che essa fosse anche ottenuta direttamente per sintesi. L'ossidazione non condur-

(1) Zanetti, Gazzetta Chimica Italiana 1893, II, 294.

rebbe a risultati diversi da quelli che danno tutti gli altri indoli alchilati in α e in β.

Per ultimo diremo quel poco che ci fu dato di constatare relativamente alla sostanza basica che si forma contemporaneamente all'indolo; il cloridrato ottenuto nel modo già detto era assai deliquescente; la base, liberata con potassa, è solida. Con cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo che fonde a 213° con annerimento. Come si è detto, nelle nostre condizioni di esperienza, la base formata era in quantità assai esigua; perciò, pure accumulando i prodotti di varie preparazioni non potemmo averne tanta da ricavarne corpi analizzabili. Soltanto potemmo avere gr. 0,0683 di cloroplatinato discretamente puro, che adoperammo per determinare il platino, tanto per avere un indizio sulla probabile natura della sostanza. Il percento in platino risultò di 24,31; per un carbazolo completamente idrogenato si avrebbe 25,78; nessun confronto fu possibile non essendo questo corpo ancora noto. In ogni caso sembra si possa ritenere per varî indizi che la base ottenuta, anzichè essere un prodotto di demolizione molecolare del carbazolo, ne contenga ancora il nucleo intatto, pure differendo pei suoi caratteri da tutti i carbazoli idrogenati finota noti.

Anatomia. — *Contributo alla conoscenza della spermatogenesi negli Ortotteri.* Nota preliminare del dott. Gustavo Brunelli, presentata dal Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Sopra un caso di parassitismo di una cocciniglia (Mytilapsis fulva Targ. var.?) sulle radici di olivo.* Nota di L. Petri presentata dal Socio G. Cuboni.

Alcuni campioni di radici di olivo, provenienti da un oliveto posto nei dintorni di Palermo ed inviati in esame alla R. Stazione di Patologia vegetale, si presentano in gran parte ricoperti dai follicoli bruni, virgoliformi, di una cocciniglia, la quale, con le sue punture, produce nei tessuti corticali delle radici, delle alterazioni anatomiche che credo opportuno descrivere brevemente, giacchè, a mia conoscenza, mancano notizie a questo riguardo.

Le radici attaccate si trovano a una profondità di circa 30 cm.; esse appartengono a delle vecchie piante di olivo coltivate in un terreno siliceo-argilloso, piuttosto secco, lasciato a prato da più anni (1).

(1) Queste indicazioni sono dovute alla cortesia del prof. Paulsen, direttore del R. Vivaio di Viti americane di Palermo.

Gli olivi che presentano le radici con le cocciniglie non sembrano, almeno apparentemente, risentirne alcun danno, ma ciò forse è dovuto all'infezione di data recente, come può rilevarsi dalla grande quantità di ninfe femminili che si trovano sui campioni esaminati e dalla mancanza, quasi assoluta, di vecchi follicoli d'insetti già morti. La fig. 1 mostra l'aspetto esterno di uno dei campioni di radici attaccati dalla cocciniglia in questione.

La superficie esterna della corteccia si presenta alquanto bitorzoluta, verrucosa, con una manifesta produzione suberosa oltremodo abbondante. Anche

Fig. 1.

le radici più giovani non sfuggono all'azione parassitaria della cocciniglia, e in queste i rigonfiamenti e le ineguaglianze della superficie sono ancora più manifeste; il numero degli insetti che vi si fissano è minore però, in proporzione, di quello che si nota sulle radici più grosse, che sono quasi totalmente ricoperte dagli scudi quasi neri del diaspite.

Dall'esame macroscopico della superficie di sezione di una di queste radici si riconosce la natura esclusivamente corticale delle verrucosità esterne, il cilindro centrale conservando la sua forma regolare. In corrispondenza dei punti dove sono fissate le cocciniglie si nota una macchia grigio-giallognola, dovuta, come si vedrà, a una colorazione delle pareti cellulari e anche al neoformarsi di numerosi elementi cellulari che in tali regioni vengono originati.

La fig. 2 mostra la parte periferica di una sezione trasversa della radice, in corrispondenza del punto d'infissione del rostro di una cocciniglia. Si vedono infatti le setole rostrali (C) ancora immerse nei tessuti corticali, arrestate nel loro cammino dagli elementi sclerosi più esterni (S).

L'effetto della puntura si traduce con una proliferazione centrifuga del fellogeno peridermico, il quale dà origine in tal modo a un tessuto suberoso

di un notevole spessore (V). Processi neoplastici nello strato parenchimatico corticale più esterno (R) non se ne formano; l'azione suggente del rostro ha per effetto di produrre la necrosi di gruppi di cellule (cellule tratteggiate nella fig. 2), le quali poi sono circondate da uno strato suberoso. Non si forma una guaina di composti insolubili intorno alle setole rostrali, come sempre avviene nel caso della fillossera della vite; si ha però anche qui la forma-

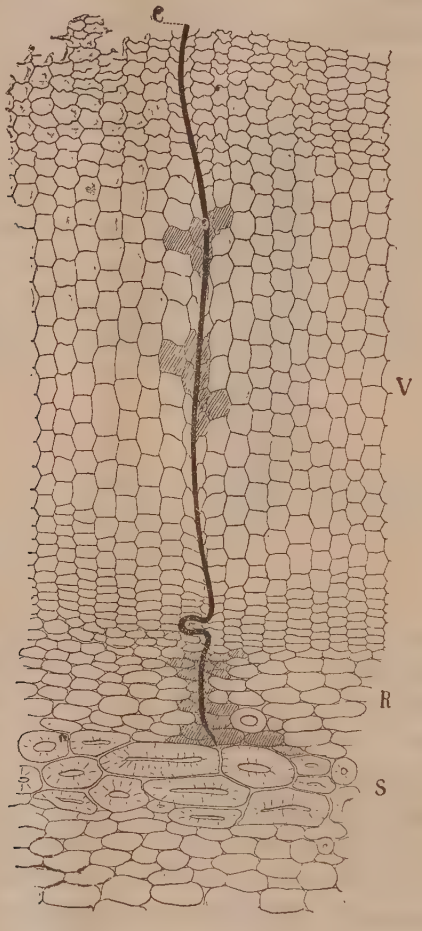


Fig. 2.

zione di una grande quantità di pectati insolubili negli spazî intercellulari e una colorazione giallo-ocracea delle pareti e del contenuto cellulare, dovuta probabilmente all'ossidazione di fenoli.

Nelle radici normali e perfettamente sane di olivo, mancando una produzione suberosa così abbondante come quella descritta, si comprende come l'attacco da parte di cocciniglie possa riuscire sul principio molto dannoso per la radice, data la lunghezza del rostro che può raggiungere la zona cam-

biale. In questo caso le alterazioni anatomiche della radice sono più profonde, e come reazione alla lesione, si originano delle iperplasie anche nella zona più interna del parenchima corticale, senza la formazione però di vere *tuberosità* come avviene per le radici di vite fillosserate.

La produzione di una gran quantità di sughero impedisce, generalmente, negli attacchi successivi al primo, che la necrosi e l'irritazione sieno portate molto profonde. Anche gli elementi sclerosi del parenchima corticale formano una linea quasi ininterrotta nelle radici attaccate, contribuendo ad impedire una maggiore penetrazione del rostro. La figura 2 rappresenta appunto il caso in cui le setole rostrali si sono contorte contro l'ostacolo opposto dalle cellule sclerose. Nelle radici di uno o due anni, le conseguenze della puntura sono risentite anche dal cambio, che reagisce con una proliferazione in senso centripeto, e il cilindro legnoso assume quindi una forma irregolare, sviluppandosi maggiormente dal lato della lesione.

Per quanto le piante attaccate dalla cocciniglia, non sembrino soffrire alcun danno, almeno apparentemente, e l'esame delle radici infatti escluda, nello stadio d'infezione incipiente, la presenza di microrganismi patogeni nelle lesioni, atti a produrre il marciume dei tessuti, pure sono di opinione che ulteriori ricerche, eseguite per stabilire nettamente le conseguenze patologiche che da un tale parassitismo derivano per l'olivo, potranno essere di grande interesse, giacchè nella generalità dei casi l'azione delle cocciniglie sulle piante essendo oltremodo perniciosa, è molto probabile che anche nel caso ora trattato le conseguenze delle alterazioni subìte dal sistema radicale si rendano palesi più o meno presto negli organi aerei, sia direttamente, sia predisponendoli ad altre malattie. Sarà quindi interessante il ricercare quale diffusione prenda il parassitismo di questo diaspite sulle radici dell'olivo, specialmente nell'Italia meridionale.

Per ciò che riguarda il riferimento sistematico di tale insetto, credo che esso possa esser ritenuto per una varietà della *Mytilapsis fulva* Targ., e più precisamente, per la disposizione e il numero dei dischi ciripari perivulvari, si avvicinerebbe alla varietà di questa stessa specie vivente sull'*Elaeagnus*. Le dimensioni del corpo della femmina adulta e del suo follicolo sono però più piccole di quelle riscontrate in quest'ultima varietà.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna pronuncia affettuose parole in ricordo del prof. Alfonso Sella, di cui l'Accademia deve lamentare la dolorosa perdita avvenuta il 24 novembre 1907; e su proposta del Socio Todaro, che si unisce alle parole di rimpianto del Presidente, l'Accademia delibera d'inviare un telegramma di condoglianza alla famiglia del defunto Corrispondente.

Il Socio E. Millosevich legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Maurizio Loewy.

A quella guisa che il soldato intrepido muore sul campo di battaglia ferito nel petto, così il nostro collega, l'astronomo Maurizio Loewy, moriva il 15 ottobre durante una discussione di cose di scienza coi suoi colleghi, che aveva convocati a Parigi al Ministero della Istruzione pubblica, per provvedere a posti vacanti in due Osservatorî.

Federico Guglielmo Bessel è senza contestazione l'astronomo più completo del secolo XIX, perocchè in mirabile armonia associava quelle disparate attitudini che dovrebbero essere possedute da chi fa professione abituale d'una scienza teorico-pratica così complessa come l'astronomia; ebbene, noi possiamo asserire che Maurizio Loewy in certa misura vi somiglia, chè al valore teorico aggiungeva un alto intuito pratico, con questo, tutto a suo favore, che, dai tempi di Bessel ad oggi, le esigenze tecniche dell'astronomia e la trionfale introduzione della fotografia domandano nelle attitudini sopraddette manifestazioni eccezionali.

Nato il 15 aprile 1833 a Vienna e compiuti gli studi al Politecnico, entrò all'Osservatorio imperiale retto da Carlo Littrow. Ricerche teoriche, osservazioni e calcoli d'orbite (cometa Donati, pianetino Eugenia) ben presto apparvero nell'Accademia di Vienna e nelle Astronomische Nachrichten, così che il giovane astronomo era segnalato a Leverrier come elemento prezioso per rinforzare l'Osservatorio di Parigi. Ben presto, assunta la piccola cittadinanza francese, Loewy fece carriera all'Osservatorio, chè già nel 1866 ne è astronomo titolare. Sei anni dopo è membro dell'Ufficio delle Longitudini, e, morto Delaunay, nel 1873 entra all'Accademia delle Scienze, la grande cittadinanza avendo conseguita fin dal 1869. Due campi interessano in questo periodo della sua vita il valoroso astronomo, il miglioramento della Connaissance des Temps, pubblicazione di spettanza dell'Ufficio delle Longitudini, e il problema di determinare la diversità di tempo nello stesso istante fisico in due luoghi collocati in diversi meridiani, valendosi della corrente elettrica per la registrazione dei tempi dei due orologi. Per opera di lui l'Effeme-

ride di Parigi acquistò uno sviluppo ed una praticità sempre crescenti, così che si può ben asserire che la Connaissance des Temps è alla testa delle quattro grandi effemeridi di uso astronomico.

Le differenze di longitudini fra Parigi, Vienna, Marsiglia, Algeri e Bregenz diedero occasione a Loewy e ad Oppolzer di studiare, risolvere e perfezionare il problema della trasmissione dei segnali, immaginando opportuni apparecchi, che in seguito vennero adottati da tutti coloro che dovettero occuparsi del problema sopraddetto; e i procedimenti d'oggidì sono opportune modificazioni e semplificazioni, alle quali non fu estranea l'Italia, del metodo pratico primitivo.

I grandi equatoriali d'oggidì esigono grandi cupole; gli ottici si sforzano ad abbassare il fattore della distanza focale dei grandi oggettivi, ma crescono i pericoli delle immagini difettose; grandi cupole e grandi equatoriali rendono funzionamento e maneggio non scevri di difficoltà. Maurizio Loewy le tolse di mezzo colla costruzione del tipo di equatoriale *a gomito* (coudé), per mezzo del quale può l'astronomo, senza mutar posizione, prendere in esame qualsiasi regione di cielo, e intanto la disposizione *a gomito* lascia accrescere la distanza focale, e le immagini degli astri si avvantaggiano specialmente nell'acromatismo.

Il tipo fece fortuna non soltanto in Francia, ma anche in Osservatorî esteri.

L'Osservatorio astronomico di Parigi ebbe una serie di direttori o illustri o assai benemeriti di quell'Istituto, e, per ricordare solo gli ultimi, si pensi a Bouvard, a Arago, a Le Verrier 1° periodo, a Delaunay, a Le Verrier 2° periodo, a Mouchez, a Tisserand e a Loewy. È sotto la direzione di Mouchez che il nostro Socio assunse la vicedirezione dell'Osservatorio.

Capo dei servizi meridiani egli rivolse il suo talento teorico-pratico, messo già alla prova negli studi sulle flessioni strumentali, ad escogitare nuovi metodi di osservazione per perfezionare i valori di alcune importantissime costanti dell'Astronomia, le quali erano state sempre determinate con osservazioni assolute di stelle. Le determinazioni assolute implicano la conoscenza completa della congerie degli errori, che passano sotto i nomi di sistematici ed accidentali, allo scopo di liberare quelle da questi. Nulla di più grave, di più difficile e sovente di più incerto od illusorio. Due costanti hanno nell'astronomia pratica una grande importanza, la costante dell'aberrazione e quella della rifrazione. Se in luogo delle determinazioni assolute fosse possibile misurare col micrometro nel campo del cannocchiale quella differenza nelle posizioni assolute, che è funzione della costante che si cerca o di determinare o molto meglio di correggerla di grandezze assai piccole, tutta la congerie degli errori resterebbe eliminata.

Partendo da questo concetto semplice e fecondo, Loewy volse le sue cure ingegnose alla realizzazione delle misure differenziali, che, per la rifrazione

facilmente seppe compiere collocando davanti la lente oggettiva d'un equatoriale un prisma atto a far cadere sul micrometro le immagini di due stelle, così che a lui fosse possibile di misurare le piccole variazioni di distanza di queste immagini, variazioni prodotte nella stessa notte per il cambiamento di distanza zenitale degli astri osservati, per il quale venivasi lentamente mutando il rispettivo valore della rifrazione vera. Se dalla costante della rifrazione si passa alla costante dell'aberrazione, a raggiungere il massimo effetto conviene osservare nelle determinazioni assolute a sei mesi d'intervallo; ma Loewy, con un procedimento meccanico analogo, ridusse l'intervallo alla metà facendo misure differenziali nella distanza di stelle zodiacali collocate a 90° l'una dall'altra, così che gli accertamenti nelle variazioni venivano a cadere sempre di notte, eliminando gravi cause di errori e difficilmente riducibili a conteggio. In una parola i metodi di Loewy condussero allo studio delle costanti prefate e quindi delle loro correzioni come se si trattasse di misurare gli angoli di posizione e le distanze d'una stella doppia, le preoccupazioni essendo ridotte alle opportune amplificazioni, agli errori periodici e progressivi delle viti dei micrometri e alla stabilità dei nuovi sistemi meccanici. Le prove sperimentali misero in piena luce la bontà dei nuovi procedimenti.

All'estero le innovazioni geniali di Loewy trovarono consenso e premio, di quì la medaglia d'oro assegnatagli dalla Reale Società Astronomica di Londra.

I progressi che i fratelli Henry apportarono alla fotografia stellare decisero la Francia a farsi iniziatrice della grande opera internazionale della Carta fotografica del cielo contenente le stelle fino alla 14ª grandezza e del Catalogo fotografico per le stelle fino alla 11ª. Devesi all'Ammiraglio Mouchez la traduzione in atti della grande impresa. Loewy fu efficace collaboratore durante la direzione dell'Osservatorio tenuta da Mouchez e da Tisserand; e poscia, succeduto nella direzione, egli rivolse i suoi talenti astronomici ai perfezionamenti teorici e pratici del grande lavoro, di qui una serie di ricerche per studiare i minimi residuali errori delle misure delle lastre e per indicare i procedimenti per eliminarli.

Allorchè il pianetino Eros nel 1900-1901 si accostò alla terra così da lasciar supporre che la parallasse solare, già nota entro 2 o 3 centesimi di secondo d'arco, potesse determinarsi con approssimazione maggiore, Loewy concepì un'intesa internazionale di comune lavoro, e i risultati sono copiosissimi materiali raccolti fotografici e visuali, così che è lecito ritenere che la discussione anche parziale di quelli debba ridurre l'incertezza nel valore della parallasse solare al mezzo centesimo di secondo.

L'Osservatorio di Parigi, fino dai tempi di Arago, aveva assunto il grande lavoro di rifare le posizioni delle stelle che, sotto l'impulso e la direzione di Lalande, un nipote di lui aveva con mirabile assiduità osservate nel così

detto secondo Osservatorio della Scuola militare di Parigi nella fine del secolo XVIII. Il grande lavoro di revisione impegnò l'Osservatorio di Parigi per circa 40 anni, e la pubblicazione del nuovo Catalogo, cominciata sotto Mouchez, vide la fine sotto la direzione di Loewy. Allorchè il lavoro volse al termiue, il valoroso direttore dell'Osservatorio pensò di dare un nuovo e moderno assetto alle osservazioni meridiane in armonia colle esigenze della scienza, d'onde le nuove serie di osservazioni, che cominciano col 1897, divise in Memorie distinte e rispondenti ad obietti speciali.

Un'altra grande impresa concepiva Loewy, quella cioè di utilizzare l'equatoriale *a gomito* per fotografare la luna. Sceltosi a compagno di lavoro l'astronomo Puiseux, dopo lunghe e pazienti esperienze, le immagini reali della luna, impresse snlla lastra sensibile nel piano focale dell'equatoriale, di circa 15 cm. riuscirono così mirabilmente nitide e perfette da permettere amplificazioni da 8 a 17, offrendo quelle magnifiche fotografie lunari in circa 70 Tavole pubblicate fino ad ora in nove fascicoli con sapienti illustrazioni. Questo magnifico lavoro sorpassò quanto si possedeva di seleno-fotografia, benchè il materiale straniero fosse tutt'altro che esiguo. Se avvengano lievi variazioni sulla superficie lunare, e se queste sieno reali o apparenti, discutere potevasi, con poca speranza d'accordo, finchò privi eravamo di copiosi e squisiti saggi fotografici, ma dopo il lavoro di Loewy e Puiseux, insieme a quello di altri Osservatorî, la questione è entrata nella via maestra, e future e sistematiche seleno-fotografie potranno illuminarci sopra un così importante ed attraente argomento.

Lo studio degli errori di divisione d'un cerchio impegnò eminenti astronomi, e arduo e faticosissimo è il lavoro quando si voglia spingerlo fino alle ultime suddivisioni, d'onde metodi per diminuire nei risultati gli effetti di quelli pur non conoscendoli. Di quel tema proprio mesi or sono s'occupava il nostro Socio, e sembra che il procedimento da lui suggerito realizzi un progresso importante nell'astronomia di precisione, specialmente nel senso d'attenuare il lavoro senza venir mena alla esattezza.

Fugace è il saggio, cari colleghi, che io vi ho porto dei frutti dell'ingegno cotanto equilibrato dell'illustre nostro Socio, ma opino sufficiente per provare quanto in principio aveva asserito, perocchè a lui non bastava concepire un'idea feconda di benefici alla scienza, a lui premeva tradurla in pratica nei più minuti particolari di carattere puramente meccanico e sottoporla all'esperimento.

Chi ebbe la fortuna di avvicinarlo parla di lui come di maestro eminente e cortesissimo, semplice, accessibile a tutti, e lieto di discutere di scienza coi più modesti suoi collaboratori.

Divenuto di cuore cittadino francese lo addimostrò combattendo sulle mura della capitale nei momenti angosciosi per la Francia. Nel personale dell'Osservatorio lascia oggi un vuoto profondo, che solo il tempo saprà colmare.

In quest'ultimo lustro la Francia fu crudelmente colpita nei suoi astronomi; scomparvero Faye, Callandreau, Rayet, Bossert, Trépied e Loewy: sia il successore di Loewy degno di lui e de' suoi predecessori, affinchè l'Osservatorio Nazionale di Parigi possa mantenersi a quell'altezza scientifica che, con consenso universale, gli è riconosciuta.

PRESENTAZIONE DI MEMORIE PER COMMISSIONI

Traina E. *Su alcune Celestine di Sicilia.* Pres. dal Socio Struever.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Struever, relatore a nome anche del Corrisp. Viola, legge una Relazione colla quale si propone la inserzione negli Atti Accademici, di una Memoria del prof. F. Millosevich, avente per titolo: *Studi sulle rocce vulcaniche di Sardegna. I. Le rocce di Sassari e di Porto Torres.*

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, poste ai voti del Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, facendo particolare menzione di quelle dei Soci Mattirolo, Helmert, Howard, Darwin; segnala inoltre la pubblicazione: *Les Observatoires astronomiques et les astronomes* fatta su documenti ufficiali per cura dei Signori Stroobant, Delvosal, Philippot, Delporte e Merlin.

Il Socio Paternò, a nome del Comitato del VI Congresso internazionale di Chimica applicata, fa omaggio degli Atti del Congresso, pubblicati in sette grossi volumi. Il Socio Paternò annuncia poi all'Accademia che le somme raccolte per questo Congresso non solo furono sufficienti a provvedere alle ingenti spese dello svolgimento del Congresso e della stampa degli Atti, ma che si è avuto un avanzo di lire 20 mila che il Comitato del Congresso, su proposta del Paternò, ha destinato ad un fine che mira al progresso e al decoro della scienza italiana. Saranno stabilite delle borse per i giovani chimici italiani che si recheranno al prossimo Congresso di Londra per farvi delle comunicazioni originali. Si avrà così il doppio vantaggio di eccitare l'emulazione fra i giovani chimici italiani e di esser sicuri di un notevole nostro contributo al Congresso di Londra.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna dà comunicazione del telegramma fatto trasmettere da S. M. la Regina Madre, col quale S. M. ringrazia l'Accademia per gli auguri e le felicitazioni a Lei inviate pel Suo genetliaco.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Stoccolma; la R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; le Società Reali di Londra e di Melbourne; la R. Società zoologica di Amsterdam; le Società di scienze naturali di Karlsruhe e di Emden; le Società geologiche di Edinburgo, di Sydney e di Manchester; l'Istituto Smithsoniano di Washington; i Musei di storia naturale di Amburgo, di Bruxelles e di Nuova York; il Museo nazionale di Mexico; gli Osservatorii di San Fernando e di Cambridge Mass.; la Università di Tokio e la Scuola politecnica di Zurigo.

E. M.